

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
“ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ”

МЕТОДЫ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
по выполнению лабораторных работ по дисциплине
“Физические свойства и методы исследований материалов”
(Раздел 2 “Применение анализа физических свойств материалов
в материаловедении”)
для студентов специальности 8.05040301
“Прикладное материаловедение”
уровня бакалавра

Харьков 2012

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
“ХАРЬКОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ”

К печати разрешаю

Проректор

проф. Романовский А.Г.

МЕТОДЫ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

**по выполнению лабораторных работ по дисциплине
“Физические свойства и методы исследований материалов”
(Раздел 2 “Применение анализа физических свойств материалов
в материаловедении”)**

**для студентов специальности 8.05040301
“Прикладное материаловедение”
уровня бакалавра**

Утверждено
редакционно-издательским
советом университета,
протокол № 1 от 23.06.2011 г.

Харьков
НТУ “ХПИ”
2012

СОДЕРЖАНИЕ

Вступление.....	3
Требования к выполнению лабораторных работ.....	4
1. Лабораторная работа 1. Основные методы определения теплоемкости металлов и сплавов.....	5
1.1. Цель работы.....	5
1.2. Основные положения.....	5
1.2.1. Основные методы определения теплоемкости металлов и сплавов.....	8
1.3. Материал исследования.....	13
1.4. Порядок выполнения работы.....	15
2. Лабораторная работа 2. Метод Смита. Построение термограммы нагрева для определения средней теплоемкости материала.....	16
2.1. Цель работы.....	16
2.2. Основные положения.....	16
2.3. Материал исследования.....	18
2.4. Порядок выполнения работы.....	18
3. Лабораторная работа 3. Метод Сайкса для определения теплоемкости углеродистых сталей.....	20
3.1. Цель работы.....	20
3.2. Основные положения.....	20
3.3. Материал исследования.....	26
3.4. Порядок выполнения работы.....	28
4. Лабораторная работа 4. Определение теплоемкости легированных сталей при фазовых и структурных превращениях.....	29
4.1. Цель работы.....	29
4.2. Основные положения.....	30
4.3. Материал исследования.....	32
4.4. Порядок выполнения работы.....	35
Список литературы.....	38

Методы калориметрического анализа материалов. Методические указания по выполнению лабораторных работ по дисциплине “Физические свойства и методы исследований материалов” (Раздел 2 “Применение анализа физических свойств материалов в материаловедении”) для студентов специальности 8.05040301 “Прикладное материаловедение” уровня бакалавра / Сост. : _____ В. О. Костик, Е. А. Литус. – Харьков : НТУ “ХПИ”, 2012~~1~~. – 40 с.

Составители : В. О. Костик, Е. А. Литус

Рецензент О. В. Соболев

Кафедра материаловедения

9. ГОСТ 20072-74. Сталь теплоустойчивая. Технические условия. – Введ. 01.01.1976.

10. ГОСТ 4543-71. Прокат из легированной конструкционной стали. Технические условия. – Введ. 01.01.1973.

11. ГОСТ 5632-72. Стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. – Введ. 01.01.1975.

12. Металловедение и термическая обработка стали : справочник. Т. I. Методы испытаний и исследования / под ред. М. Л. Бернштейна, А. Г. Рахштадта. – М. : Металлургия, 1983. – Гл. 17. – 352 с.

13. Берг Л. Г. Введение в термографию / Л. Г. Берг. – М. : Наука, 1969. – Гл. 1–4. – 395 с.

14. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах : справ. изд. / В. Е. Зиновьев. – М. : Металлургия, 1989. – 384 с.

15. Исаченко В. П. Теплопередача : учебник для вузов / В. П. Исаченко, В. А. Осипова, А. С. Сукомел. – М. : Энергия, 1975. – 488 с.

16. Юдаев Б. Н. Теплопередача : учебник для вузов / Б. Н. Юдаев. – М. : Высш. школа, 1973. – 360 с.

17. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах / Б. С. Бокштейн. – М. : Металлургия, 1978. – 248 с.

нитных хромоникелевых сталей?

3. Какие фазовые и структурные превращения приводят к эффектам изменения теплоемкости?

4. Чему соответствуют первый и второй максимумы значений истинной теплоемкости хромистой нержавеющей стали и высокоуглеродистой стали 40ХНМ (рис. 4.6, 4.7)?

Рекомендуемая литература: [1–6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лившиц Б. Г. Физические свойства металлов и сплавов : учебник для металлург. спец. вузов. / Б. Г. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий / под ред. Б. Г. Лившица. – М. : Металлургия, 1980. – 320 с.

2. Физические методы контроля качества материалов : учеб. пособие / А. А. Батаев, В. А. Батаев, Л. И. Тушинский, С. А. Которов, Д. Е. Буторин, Д. А. Суханов, З. Б. Батаева, А. И. Смирнов, А. В. Плохов / под ред. А. А. Батаева. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2000. – 103 с.

3. Геллер Ю. А. Материаловедение. Методы анализа, лабораторные работы и задачи / Ю. А. Геллер, А. Г. Рахштадт. – М. : Металлургия, 1983. – 384 с.

4. Костин П. П. Физико-механические испытания металлов, сплавов и неметаллических материалов / П. П. Костин. – М. : Машиностроение, 1990. – 256 с.

5. Журавлёв Л. Г. Физические методы исследования металлов и сплавов : учебное пособие для студентов металлургических специальностей / Л. Г. Журавлёв, В. И. Филатов. – Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2004.

– 157 с.

6. Физические свойства сталей и сплавов, применяемых в энергетике : справочник / под ред. Б. Е. Неймарка. – М. – Л. : Энергия, 1967. – 240 с.

7. ГОСТ 1050-88. Прокат сортовой, калиброванный, со специальной отделкой поверхности из углеродистой качественной конструкционной стали. Общие технические условия. – Введ. 01.01.91.

8. ГОСТ 1435-99. Прутки, полосы и мотки из инструментальной легированной стали. Общие технические условия. – Введ. 01.09.01.

ВВСТУПЛЕНИЕ

Методические указания предназначены для студентов специальности 8.05040301 “Прикладное материаловедение” уровня бакалавра.

Лабораторные работы представляют собой небольшие исследования, позволяющие студентам более подробно ознакомиться с основными методами определения теплоемкости, изучить особенности измерения тепловых эффектов методами обратной калориметрии; по температурной зависимости теплоемкости проводить анализ фазовых и структурных превращений углеродистых и легированных сталей после разных видов термической обработки.

Каждая лабораторная работа содержит перечень материалов, краткое изложение теоретических сведений и методов исследования, порядок выполнения, что помогает студентам правильно и осмысленно выполнить практическую часть работы и сделать выводы.

Цель методических указаний – помочь студентам более глубоко изучить тему “Методы калориметрического анализа материалов” по дисциплине “Физические свойства и методы исследований материалов” (Раздел 2 “Применение анализа физических свойств материалов в материаловедении”), развить навыки ~~к~~самостоятельной работы ~~е~~ и ~~н~~ ~~к~~научному исследованию ~~ю~~.

Кроме основной цели, методические указания направлены на развитие интереса к научной деятельности, знакомствоу со сложной и разнообразной экспериментальной техникой, что поможет студентам в дальнейшем при выполнении дипломной бакалаврской и магистерской научно-исследовательской работы.

3

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Отчет о проведенной лабораторной работе должен содержать:

- 1) тему и цель работы;
- 2) перечень материалов и оборудование;
- 3) описание порядка выполнения эксперимента по каждой части работы;
- 4) результаты экспериментов по каждой части выполненной работы в виде таблиц, графиков, рисунков, рекомендованных в методических указаниях;
- 5) выводы по каждой части работы.

3

4

Таблица 4.1 – Химический состав
сталей 12МХ (ГОСТ 20072-74 [9]),
25Х1М1Ф (ГОСТ 4543-71 [10]) и

Химический состав, %	Cu	до 0,2	до 0,2	=	=
	Ti	до 0,03	=	=	=
	V	до 0,05	0,15– 0,3	=	=
	W	до 0,2	=	=	=
	Mo	0,4– 0,6	0,25– 0,3 5	=	=

	Cr	$\frac{0,4-}{0,7}$	$\frac{1,5-}{1,8}$	$\frac{12-}{14}$	$\frac{12-}{14}$
	P	$\frac{до}{0,03}$	$\frac{до}{0,03}$	$\frac{до}{0,03}$	$\frac{до}{0,03}$
	S	$\frac{до}{0,025}$	$\frac{до}{0,025}$	$\frac{до}{0,025}$	$\frac{до}{0,025}$
	Ni	$\frac{до}{0,3}$	$\frac{до}{0,26}$	$\frac{до}{0,6}$	$\frac{до}{0,6}$
	Mn	$\frac{0,4-}{0,7}$	$\frac{0,4-}{0,7}$	$\frac{до}{0,6}$	$\frac{до}{0,6}$
	Si	$\frac{0,17-}{0,37}$	$\frac{0,17-}{0,37}$	$\frac{до}{0,6}$	$\frac{до}{0,6}$
	C	$\frac{0,09-}{0,16}$	$\frac{0,17-}{0,24}$	$\frac{0,16-}{0,25}$	$\frac{0,35-}{0,44}$
Сталь		12MX	25X1M1Ф	20X13	40X13

37

2. Отметить на графиках все имеющиеся эффекты изменения теплоемкости (при фазовых и структурных превращениях) и объяснить, чем они обусловлены.

3. Занести в таблицу 4.1 результаты измерения.

Таблица 4.1 – Результаты измерения истинной теплоемкости

Марка стали	Вид термообработки	Значения истинной теплоемкости	Температура эффекта	Фазовые и структурные превращения

4. Изготовить микрошлифы исследуемых образцов сталей.

5. Изучить микроструктуры легированных сталей и зарисовать их схемы (рис. 4.8) после различных видов термической обработки (после отжига, закалки, отпуска, старения).



Рисунок 4.8 – Схемы структур легированных сталей

6. Определить теплоемкость легированных сталей по формулам 4.1 и 4.2.

7. Построить графики изменения средних значений теплоемкости \bar{C}_p легированных сталей в интервале температур от 50 до 900 °С.

8. Сделать выводы.

Вопросы для самопроверки

1. Чем объясняются эффекты резкого изменения теплоемкости легированных сталей?

2. Чем объясняются эффекты резкого изменения теплоемкости низколегированных, хромистых нержавеющей сталей типа X13 и аусте-

36

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

1.1. Цель работы

- Изучить теоретические основы теплоемкости материалов.
- Ознакомиться с основными методами определения теплоемкости металлов и сплавов.

1.2. Основные положения

Теплоемкость и энтальпия являются важнейшими свойствами при исследовании структурных и фазовых превращений в сплавах. Изучая температурную зависимость энтальпии, можно определить изменение теплоемкости и скрытую теплоту превращения, а измеряя температуру при нагревании или охлаждении с течением времени, можно определить критические точки по перегибам и остановкам на соответствующих кривых. На измерении теплоты и температуры основаны калориметрический и термический анализы соответственно.

Энтальпия Q является функцией состояния и при изобарическом процессе равна количеству теплоты, необходимому для повышения температуры тела массой m от абсолютного нуля до определенной температуры. Величину Q принимают пропорциональной температуре T и массе тела m :

$$Q = \bar{c} m T, \quad (1.1)$$

где \bar{c} — средний для взятого интервала температуры коэффициент пропорциональности, равный количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 г вещества на 1 К.

Этот коэффициент пропорциональности называется *средней теплоемкостью*. При нагревании тела массой m от T_1 до T_2 ($T_2 > T_1$) его энтальпия увеличивается от Q_1 до Q_2 , тогда

$$\bar{c}_p = \frac{Q_2 - Q_1}{T_2 - T_1} \cdot \frac{1}{m} \quad (1.2)$$

Эта величина средней теплоемкости обычно определяется калориметрическим методом. Уменьшая разницу $T_2 - T_1$ до бесконечно малой величины, получим *истинную теплоемкость* c_p при определенной температуре, дифференциальное выражение которой

$$c_p = \frac{dQ}{dT} \cdot \frac{1}{m} \quad (1.3)$$

Величина c_p также называется *удельной теплоемкостью* и измеряется в Дж/(г·К). В зависимости от того, что принимается за единицу вещества, различают:

- 1) весовую (массовую) теплоемкость, измеряемую в кДж/(кг·°С),
- 2) мольную теплоемкость, измеряемую в кДж/(моль·°С),
- 3) объемную теплоемкость, измеряемую в кДж/(моль·°С).

В технических расчетах истинная теплоемкость используется для подсчета температуропроводности и для учета тепловых эффектов при данной температуре, а средняя теплоемкость — для учета энтальпии тела.

Весовая теплоемкость металлов и сплавов колеблется в больших пределах (0,13–3,5 кДж/(кг · °С)). Максимальную теплоемкость имеют легкие, а минимальную — тяжелые металлы. В отсутствии структурных превращений теплоемкость металлов и сплавов с повышением температуры монотонно возрастает (рис. 1.1).

Теплоемкость c_p включает в себя энергию колебаний решетки c_v (по Дебаю), энергию термического возбуждения коллективизированных электронов c_e , энергию термического расширения δ_c , энергию образования вакансий c_v при высокой температуре и дополнительную энергию из-за ~~ангармоничности колебаний решетки $c_{анг}$~~ . Таким образом, ~~теплоемкость является суммой энергий:~~
ангармоничности колебаний решетки $c_{анг}$. Таким образом, теплоемкость является суммой энергий:

$$c_p = c_v + \delta_c + c_e + c_v + c_{анг}, \quad (1.4)$$

Колебания атома приводят к появлению сил, которые влияют на колебания соседних атомов. Небольшое различие по фазе, возникшее в

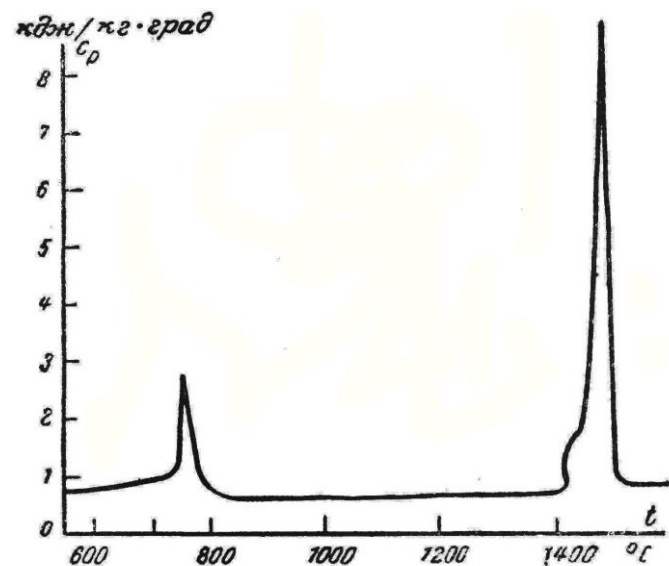


Рисунок 4.7 – Истинная теплоемкость высокоуглеродистой стали 40XNM до жидкой фазы

Таблица 4.1 – Критические точки сталей 12MX (ГОСТ 20072-74 [9]), 25X1M1Ф (ГОСТ 4543-71 [10]) и 20X13, 40X13 ГОСТ 5632-72 [11]

Сталь	Критические точки, °C				
	A_{c1}	A_{c3}	A_{c2}	A_{c1}	M_n
12MX	723	885	803	715	
25X1M1Ф	770–805	840–880	660	710	345
20X13	820	950	660	780	320
40X13	800	870	=	780	=

4.4. Порядок выполнения работы

1. Нарисовать графики истинных значений теплоемкости легированных сталей после различных видов термической обработки, предложенных преподавателем (рис. 4.1–4.7).

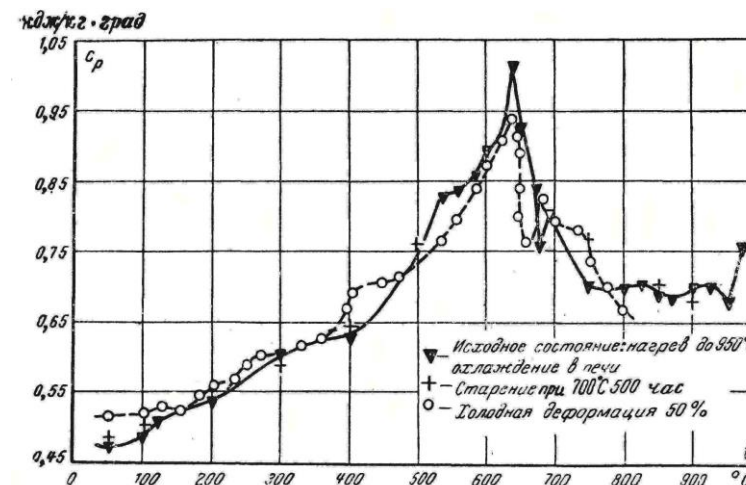


Рисунок 4.5 – Истинная теплоемкость стали 20X16NMБ2C2

$$c_p = c_v + \delta_e + c_s + c_n + c_{an} \quad (1.4)$$

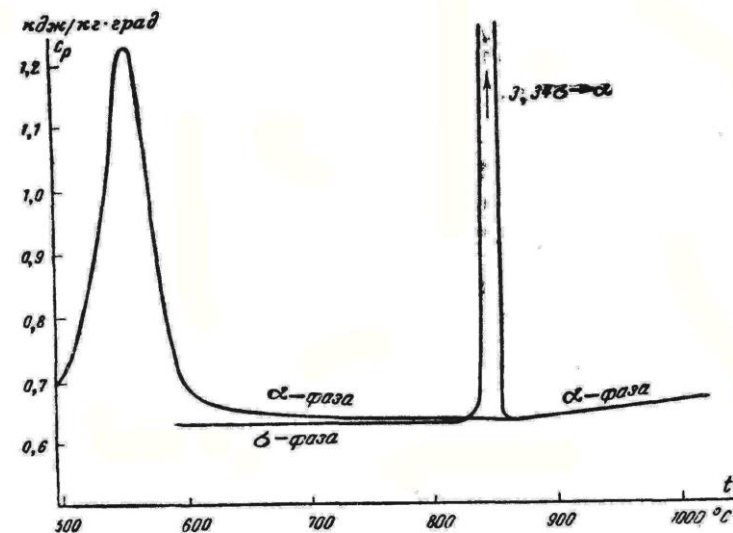


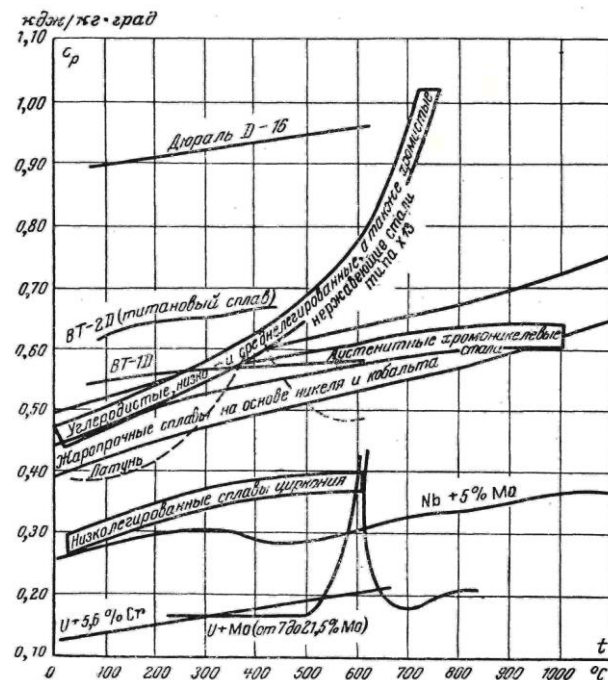
Рисунок 4.6 – Истинная теплоемкость хромистой нержавеющей стали с 44 % Cr

34

Колебания атома приводят к появлению сил, которые влияют на колебания соседних атомов. Небольшое различие по фазе, возникшее в любой момент времени, приводит к тому, что атомы не имеют точно фиксированных средних

6

положений, не зависящих от положений соседних атомов. Кроме того, поскольку в колебательном процессе участвуют все взаимодействующие атомы твердого тела, то этот процесс не может иметь какой-либо одной частоты. Общая энергия кристалла при постоянной температуре не меняется, но энергия каждого атома с течением времени изменяется хаотичным образом.



В теории Дебая общая энергия – это сумма энергий всех различных типов гармонических колебаний кристалла, а не сумма энергий всех атомов кристалла, как в теории Эйнштейна. В целом, в модели Дебая тепловое движение нагретого тела – это наложение колебаний различных частот. Следовательно, вклад электронной теплоемкости мал. Для переходных металлов он существенно больше, что обусловлено наличием неза-

7

вершенных d и f уровней. Относительно небольшой вклад коллективизированных d и f уровней. Относительно небольшой вклад коллективизированных электронов в теплоемкость вызван тем, что их движение описывается законами квантовой механики, а состояние подчиняется принципу Паули, согласно которому в металле не может быть двух коллективизированных электронов с одинаковыми значениями четырех квантовых чисел. В соответствии с принципом Паули при 0 К электроны

7

будут занимать все наиболее низкие энергетические уровни так, что на каждом из них окажется по два электрона с противоположными спинами, а число занятых уровней окажется равным $N/2$, где N – полное число коллективизированных электронов в объеме металла V . Таким образом, электроны в металле даже при абсолютном нуле занимают энергетические состояния вплоть до сравнительно высоких значений энергии.

Благодаря наличию незанятых энергетических состояний некоторые электроны могут легко возбуждаться при нагревании или создании разности электрического потенциала. Именно эти электроны определяют электронную составляющую теплоемкости и электропроводность металлов. Соответственно этому электронный вклад в теплоемкость особенно велик именно у переходных металлов.

В теории теплоемкости принято, что c_v определяется гармоническими колебаниями решетки, т. е. такими колебаниями, для которых потенциальная и кинетическая энергии в среднем равны, и сила, действующая на атом, линейно зависит от его смещения. В реальных телах, в частности в металлах, атомы совершают негармонические (ангармонические) колебания. Ангармонизм колебаний увеличивает теплоемкость по сравне-

нию с c_V из теории Дебая. Дополнительный вклад в теплоемкость $c_{\text{анг}}$ заметен при высоких температурах и не превышает 10 % от c_p .

Значительное возрастание теплоемкости c_p при подходе к температуре плавления обусловлено вакансионным вкладом.

1.2.1. Основные методы определения теплоемкости металлов и сплавов

Калориметрия – это методы измерения тепловых эффектов или теплоемкости. Приборы, предназначенные для этой цели, называют калориметрами. Наиболее чувствительные методы калориметрического анализа позволяют измерять даже самые малые тепловые эффекты.

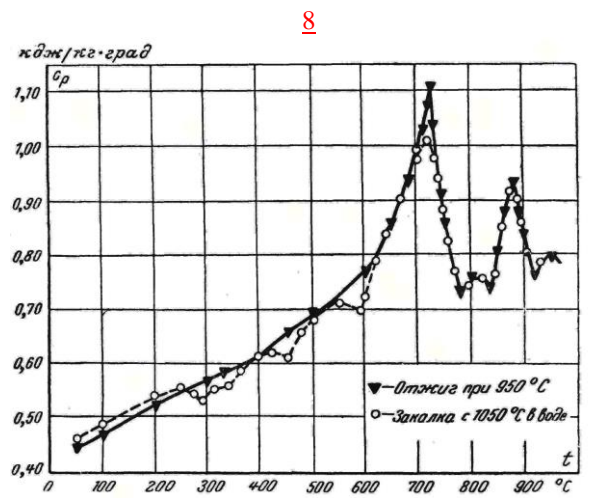


Рисунок 4.3 – Истинная теплоемкость стали 20X13

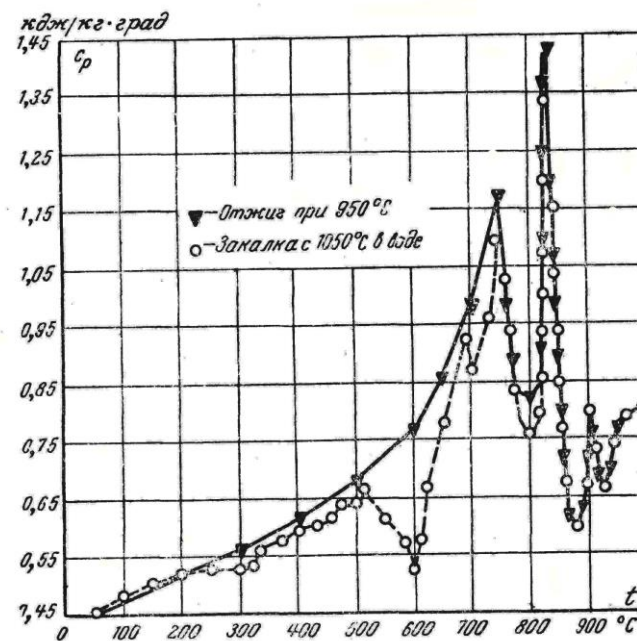


Рисунок 4.4 – Истинная теплоемкость стали 40X13

33

величина c_p железа и различных классов стали равна 0,6–0,7 кДж/кг · °С.

Средняя теплоемкость аустенитных закаленных и подвергнутых старению хромоникелевых сталей с точностью $\pm 3\%$ удовлетворяет формуле 4.2

$$c_p = 0,454 + 1,57 \cdot 10^{-4} t - 0,473 \cdot 10^{-5} t^2 \text{ , кДж/кг · °С} \quad (4.2)$$

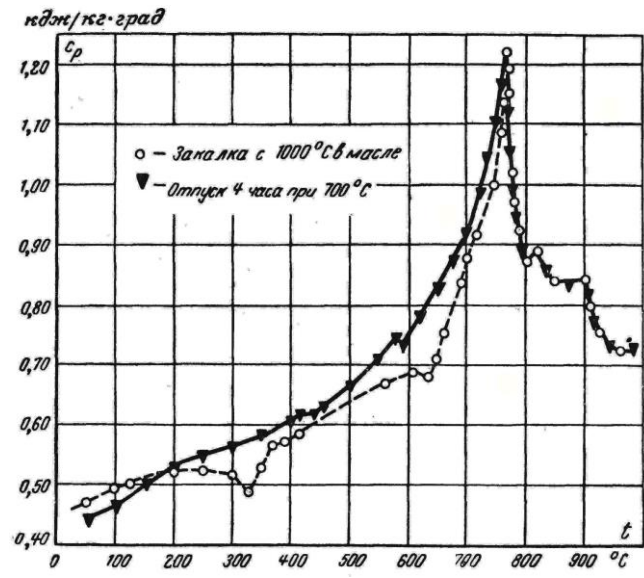


Рисунок 4.2 – Истинная теплоемкость стали 20Х1М1Ф1

4.3. Материал исследования

Работа проводится на образцах легированных сталей марок 12МХ, 25Х1М1Ф, 20Х13, 40Х13 после отжига, закалки и отпуска старения, химический состав и критические точки которых приведены в табл. 4.1 и 4.2.

32

Классический метод определения теплоемкости – это прямой адиабатический метод. Прямая калориметрия заключается в охлаждении образца, нагретого до некоторой температуры t , превышающей температуру превращения в образце $t_{пр}$. Нагретый образец, заключенный в тонкостенную оболочку, вносят в калориметр, представляющий собой специ

4.2.1. Основные методы определения теплоемкости металлов и сплавов

Калориметрия — это методы измерения тепловых эффектов или теплоемкости. Приборы, предназначенные для этой цели, называют калориметрами. Наиболее чувствительные методы калориметрического анализа позволяют измерять даже самые малые тепловые эффекты.

Классический метод определения теплоемкости — это прямой адиабатический метод. Прямая калориметрия заключается в охлаждении образца, нагретого до некоторой температуры t , превышающей температуру превращения в образце $t_{пр}$. Нагретый образец, заключенный в тонкостенную оболочку, вносят в калориметр, представляющий собой специальный сосуд, содержащий жидкость (обычно воду). При охлаждении образца в калориметре происходит передача тепла от образца к калориметру и температура последнего повышается.

Погрешность измерения теплового потока q возрастает с повышением

8

температуры t , так как при этом доля теплоты превращения уменьшается по сравнению с общим количеством теплоты, выделяемой образцом при охлаждении. Возможности рассмотренного метода ограничены, поскольку режим охлаждения в калориметре вполне определен и может быть изменен только путем замены жидкости.

Для предотвращения испарения калориметрической жидкости применяют «ледяные» калориметры, содержащие воду со льдом. Количество расплавленного льда определяют по уменьшению объема смеси.

Прямая калориметрия не применяется для изучения превращений в твердых металлах и сплавах, характеризующихся малыми тепловыми эффектами. Для этой цели разработаны другие методы, обладающие большей чувствительностью и точностью.

Методы обратной калориметрии используют при изучении необратимых процессов. При обратной калориметрии холодный образец помещают в специальную установку и медленно нагревают, измеряя количество теплоты, затрачиваемой на нагревание. Этот метод применяют для исследования отпуска закаленной стали, в которой при нагревании в калориметре выделяется скрытая теплота закалки. Она учитывается при расчете. Данный метод можно применять при исследовании необратимых процессов (отпуск закаленной стали, рекристаллизация наклепанного металла и т. д.).

Превращения, протекающие при нагреве в интервале температур, сопровождаются возрастанием теплосодержания Q и быстрым ростом теплоемкости (рис. 1.2 б). Так как рост происходит до конечных значений, то тепловой эффект может быть найден интегрированием кривой в интервале температур превращения от t_1 до t_2 . Такое изменение теплосодержания (энтальпии и теплоемкости соответствует превращениям второго рода).

9

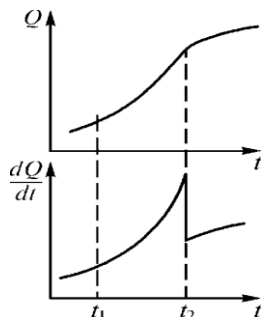
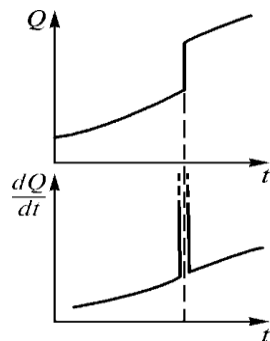
~~Изотермический процесс сопровождается скачкообразным возрастанием теплосодержания при температуре превращения, чему соответствует разрыв температурной зависимости теплоемкости (рис. 1.2 а) при превращениях первого рода.~~

~~В таком случае определение теплового эффекта производят другими методами.~~

~~Совершенным методом определения теплоемкости при низких и средних температурах является метод электрического нагрева. Образец помещается в спираль сопротивления, обогреваемую электрическим током в течение τ . Образец массой m и удельной теплоемкостью c_p нагревается от T_1 до T_2 . Величина~~

9

~~c_p в данном случае — это средняя удельная теплоемкость. Такой метод позволяет с достаточной точностью приблизиться к истинной теплоемкости, если количество теплоты, сообщенное телу, и повышение его температуры сравнительно мало.~~



а

б

Рисунок 1.2 – Изменение теплосодержания и теплоемкости
– при превращениях первого (а) и второго (б) рода

Изотермический процесс сопровождается скачкообразным возрастанием теплосодержания при температуре превращения, чему соответствует разрыв температурной зависимости теплоемкости (рис. 1.2 а) при превращениях первого рода.

В таком случае определение теплового эффекта производят другими методами.

Совершенным методом определения теплоемкости при низких и средних температурах является метод электрического нагрева. Образец помещается в спираль сопротивления, обогреваемую электрическим током в течение τ . Образец массой m и удельной теплоемкостью c_p нагревается от T_1 до T_2 . Величина c_p в данном случае – это средняя удельная теплоемкость. Такой метод позволяет с достаточной точностью приблизиться к истинной теплоемкости, если количество теплоты, сообщенное телу, и повышение его температуры сравнительно мало.

Для определения теплоемкости при высоких температурах применяют метод Сайкса. Разновидностью метода Сайкса является метод Смита, позволяющий производить термический анализ, определение теплоемкости и скрытой теплоты превращения.

Устранение потерь тепла при калориметрических измерениях достигается путем значительного усложнения конструкции калориметров и методики измерений. Возможен более простой способ уменьшения тепловых потерь. Если скорость нагрева резко увеличить, то длительность опы-

10

$$c_p = 0,41 + 36,85 \cdot 10^{-5} t + \frac{24,2}{800 - t} \cdot \frac{\text{кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C}}{\text{кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C}} \quad (4.1)$$

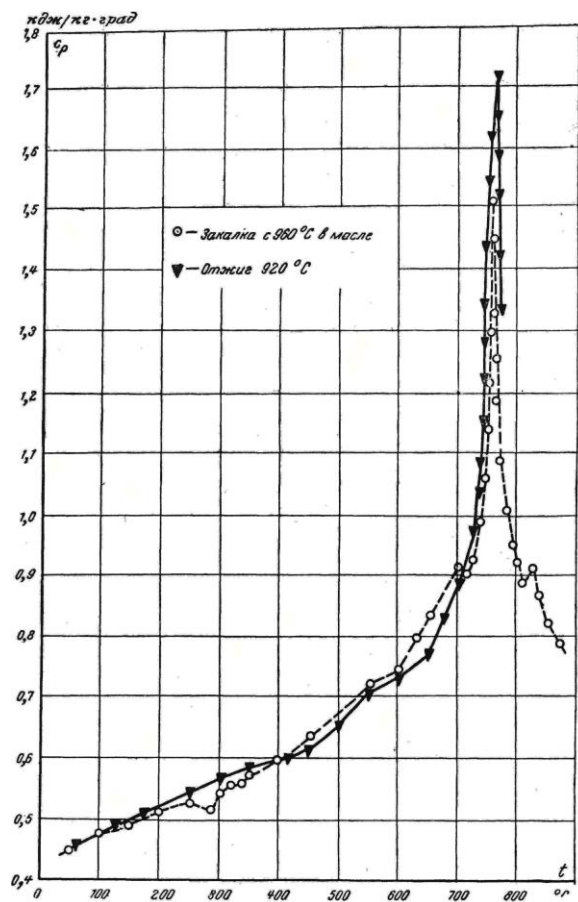


Рисунок 4.1 – Истинная теплоемкость стали 12MX

В температурном интервале 20–600 °C отклонения экспериментальных значений c_p , подсчитанных по этой формуле, равны $\pm 3\%$.

При температурах выше A_3 , т. е. после завершения перехода перлитных и мартенситных сталей в аустенитное состояние, теплоемкость всех типов стали колеблется в узких пределах, например, при 1000 °C

31

4.2. Основные положения

В отсутствие структурных превращений теплоемкость металлов и

сплавов с повышением температуры монотонно возрастает, как, например, c_p вольфрама, тантала, молибдена, аустенитных сталей и многих других металлов и сплавов.

При возникновении же в процессе нагрева металла аллотропических превращений, изменения магнитных свойств, структурных превращений в процессе отпуска и других структурных преобразований монотонное возрастание теплоемкости нарушается, что используется в термическом анализе для выявления структурных преобразований металла при его нагреве.

Истинная теплоемкость всех магнитных сталей (углеродистых, низко- и среднелегированных и хромистых нержавеющей) проходит через максимумы (рис. 4.1, 4.2). Если температура фазового перехода стали выше точки Кюри, на кривых $c_p - t$ имеют место два хорошо выраженных максимума. Первый максимум в этом случае соответствует потере магнитных свойств, а последующие – фазовым превращениям (рис. 4.3, 4.4).

С повышением содержания хрома и кремния в стали точка Кюри ее снижается. Если точка Кюри железа равна 768 °C, то точка Кюри стали, содержащей 44 % Cr, значительно ниже и она равна примерно 570 °C (рис. 4.6).

На рис. 4.7 представлена кривая $c_p - t$ высокоуглеродистой низколегированной стали в температурном интервале 600–1400 °C. Вторым максимумом на этой кривой соответствует плавлению стали.

Теплота структурных превращений в большой степени зависит от состава сплава. Вследствие этого изменение истинной и средней теплоемкостей в зависимости от термической обработки также зависит от химического состава стали (рис. 4.1–4.5).

Из приведенных данных видно, что теплоемкость зависит от состава сплава и термической обработки.

Однако для определенного класса сплавов зависимость c_p от состава мала. Так, например, для подсчета теплоемкости углеродистых, низколегированных и хромистых нержавеющей сталей типа X13 в отожженном состоянии или после высокого отпуска можно пользоваться формулой 4.1

30

Для определения теплоемкости при высоких температурах применяют метод Сайкса. Разновидностью метода Сайкса является метод Смита, позво-

~~ляющий производить термический анализ, определение теплоемкости и скрытой теплоты превращения.~~

~~Устранение потерь тепла при калориметрических измерениях достигается путем значительного усложнения конструкции калориметров и методики измерений. Возможен более простой способ уменьшения тепловых потерь. Если скорость нагрева резко увеличить, то длительность опыта~~ можно сделать очень малой, что приведет к снижению тепловых потерь до пренебрежимой величины. Для определения теплоемкости нагрев осуществляется непосредственным пропусканием электрического тока через образец. На этом и основана *импульсная калориметрия*.

Импульсный метод, применяют для сравнительно невысоких температур. Особенностью этого метода является очень малая продолжительность опыта — $(1 \cdot 10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ с})$, что достигается высокой скоростью нагрева образца $(1 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4 \text{ К/с})$. Тепловые потери при этом малы и ими можно пренебречь. На исследуемый образец в виде тонкой проволоки диаметром 0,08–0,3 мм, длиной — 50–15 мм подается короткий импульс постоянного тока. Величина тока и падение напряжения на образце регистрируются шлейфовым осциллографом. По кривым изменения тока и напряжения во времени, при известном температур

10

ном коэффициенте сопротивления исследуемого металла для каждого момента процесса вычисляют температуру образца и количество сообщенной ему теплоты. По этим данным определяют теплоемкость при любой температуре во всем интервале температур нагрева.

Термический метод исследования внутренних превращений, впервые примененный Осмондом, предназначен для обнаружения и локализации тепловых эффектов, иногда определения их величины.

В случае обратимых стабильных превращений на кривых охлаждения (температура в функции времени) обнаруживаются те же тепловые эффекты, что и на кривых нагрева. Тепловые эффекты на кривых нагрева (остановки, перегибы и т. п.) находятся несколько выше, чем те же эффекты при охлаждении, что объясняется термическим гистерезисом фазового превращения. Бывают случаи, когда при охлаждении затвердевшего образца или при нагреве образца, прошедшего термическую обработку или пластическую деформацию, появляется тепловой эффект, который не повторяется при дальнейших повторных нагревах и охлаждениях. В этих случаях, очевидно, превращение необратимо и заключается в самопроизвольном переходе неустойчивого состояния, появившегося при затверде-

вании или в результате соответствующей обработки, в равновесное состояние.

Для исследования превращений в твердом состоянии из сплава изготавливают цилиндрические образцы с центральным отверстием, в которое помещается спай термопары. Образец помещают в печь, где он равномерно нагревается. В процессе нагрева или охлаждения регистрируются

11

две величины: время и температура.

В измерении разницы температур образца и эталона заключается сущность разновидности термического анализа так называемого *дифференциального метода*, обеспечивающего более высокую чувствительность определения критических точек. Для испытания стали берется образец и медный или никелевый эталон, изготовленные в виде полуцилиндров. В них высверлены отверстия, в которые помещаются термопары. Между образцом и эталоном прокладывается лист асбеста. Для измерения разницы температур образца и эталона служит дифференциальная термопара. Она состоит из двух платиновых проволок и соединительной платиновой проволоки. Таким образом получается вдвоенная термопара с двумя горячими спаями T_1 и T_2 . Один из спаев вставляется в стальной образец, другой — в эталон.

При нагревании этих спаев образуются термопоток, направленные навстречу друг другу, так как термопоток всегда течет от платины к платинороду-

11

евому сплаву. В процессе нагрева и охлаждения регистрируют показания обоих гальванометров — простого и дифференциального. Последний обычно не градуируется, отмечается отклонение зайчика (в мм) по шкале зеркального гальванометра. На основе этих показаний строятся ~~совместно две кривые:~~

совместно две кривые:

1) температура образца (по показаниям простой термопары) в функции времени и

2) разность температур образца и эталона (по показаниям дифференциальной термопары) в функции времени.

На рис. 1.3 а приведен пример таких экспериментально полученных кривых для эвтектидной стали. Как при нагреве, так и при охлаждении имеется только одна критическая точка (A_{c1} и A_{r1}). При нагреве она находится выше, чем при охлаждении. На температурной кривой в этих

точках имеется остановка вследствие поглощения теплоты при нагреве и выделения ее при охлаждении. На рис. 1.3 б схематически показаны кривые охлаждения (простая и дифференциальная) доэвтектоидной стали. Пунктиром дана кривая охлаждения эталона, не испытывающего никаких превращений. Видно, что дифференциальная кривая (снизу) построена по разности ординат сплошной и штриховой кривых верхней части диаграммы. В точке A_{r3} начинается заметное отклонение разницы температур от нуля; максимальное отклонение соответствует концу превращения в точке A_{r1} .

12

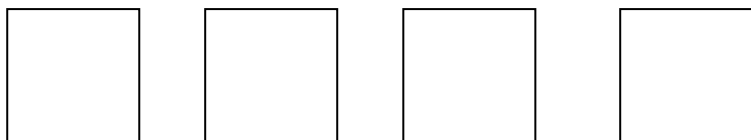


Рисунок 3.9 – Схемы структур углеродистых сталей

7. Сделать выводы.

Вопросы для самопроверки

1. В чем заключается сущность метода Сайкса?
2. Чем обусловлена основная погрешность метода Сайкса?
3. Как работает установка определения теплоемкости материала по методу Сайкса?
4. Как изменяется атомная теплоемкость железа при нагреве?
5. Чем объясняются эффекты резкого изменения теплоемкости конструкционных углеродистых сталей?
6. Чем объясняются эффекты резкого изменения теплоемкости инструментальных углеродистых сталей?
7. Какие фазовые и структурные превращения приводят к эффектам изменения теплоемкости?

Рекомендуемая литература: [1–6].

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

4.1. Цель работы

1. Изучить изменения теплоемкости легированных сталей при фазовых и структурных превращениях после разных видов термической обработки.

2. Определить теплоемкости легированных сталей.

29

Таблица 3.2 – Критические точки сталей 15, 20, 35, 45 (ГОСТ 1050-88 [1]), и У12, У8 (ГОСТ 1435-99 [2])

Сталь	Критические точки, °С				
	A_{c1}	A_{c3}	A_{r3}	A_{r1}	M_n
15	735	860	840	685	=
20	724	845	815	682	=
35	730	810	796	680	360
45	730	755	690	780	350
У8	720	=	=	700	245
У12	730	820	=	700	200

3.4. Порядок выполнения работы

1. Изучить схему установки и суть метода Сайкса для определения теплоемкости материала (рис. 3.1).
2. Нарисовать графики истинных значений теплоемкости углеродистых сталей после различных видов термической обработки, предложенных преподавателем (рис. 3.6–3.8).
3. Отметить на графиках все имеющиеся эффекты изменения теплоемкости (при фазовых и структурных превращениях) и объяснить, чем они обусловлены.
4. Занести в таблицу 3.3 результаты измерения.
5. Нарисовать схемы структур (рис. 3.9) конструкционных и инструментальных углеродистых сталей после различных видов термической обработки (после отжига, закалки, нормализации).
6. Сравнить результаты изменения теплоемкости конструкционных и инструментальных углеродистых сталей.

Таблица 3.3 – Результаты измерения истинной теплоемкости

Марка стали	Вид термообработки	Значения истинной теплоемкости	Температура эффекта	Фазовые и структурные превращения

28

1) температура образца (по показаниям простой термонары) в функции времени и

2) разность температур образца и эталона (по показаниям дифференциальной термонары) в функции времени.

На рис. 1.3 а приведен пример таких экспериментально полученных кривых для эвтектоидной стали. Как при нагреве, так и при охлаждении имеется только одна критическая точка (A_{c1} и A_{r1}). При нагреве она находится выше, чем при охлаждении. На температурной кривой в этих точках имеется остановка вследствие поглощения теплоты при нагреве и выделения ее при охлаждении. На рис. 1.3 б схематически показаны кривые охлаждения (простая и дифференциальная) доэвтектоидной стали. Пунктиром дана кривая охлаждения эталона, не испытывающего никаких превращений. Видно, что дифференциальная кривая (снизу) построена по разности ординат сплошной и штриховой кривых верхней части диаграммы. В точке A_{r3} начинается заметное отклонение разницы температур от нуля; максимальное отклонение соответствует концу превращения в точке A_{r1} .

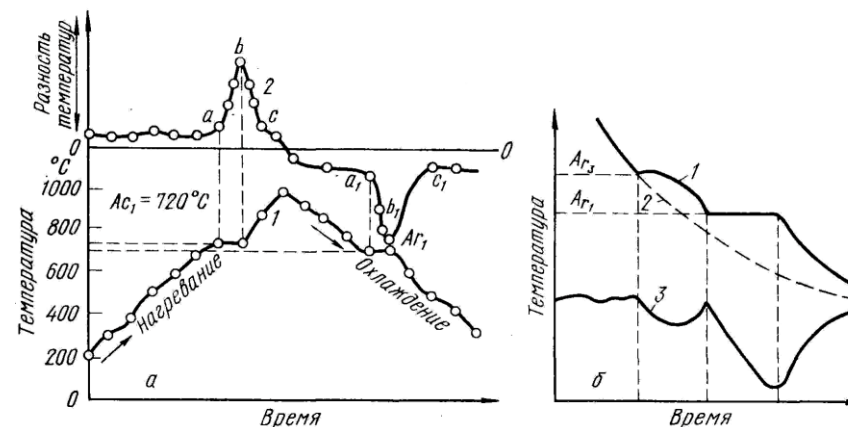


Рисунок 1.3 – Кривые охлаждения эвтектоидной (а) и доэвтектоидной (б) стали: а – простая (1) и дифференциальная (2) запись; б – простая запись для образца (1), для эталона (2), дифференциальная запись (3)

Для объективной записи кривых термического анализа часто применяют регистрирующий аппарат Н. С. Курнакова. По резкому подъему или снижению кривой находят положение критической точки.

Термическим анализом можно исследовать быстро проходящие процессы, в частности закалку стали. Чтобы успеть зарегистрировать изменения температуры в процессе закалки, длящейся несколько секунд, нужно термopару присоединить к прибору, обладающему малой инерцией (осциллограф).

На рис. 1.4 представлены зависимости истинной теплоемкости от температуры никеля и железа; максимум теплоемкости для того и другого металла имеет место в точке Кюри. Максимум же теплоемкости титана и циркония (рис. 1.5, 1.6) соответствует переходу из α - в β -фазу.

1.3. Материал исследования

Работа проводится на образцах доэвтектоидных сталей марок 45 и У8, химический состав которых приведен в табл. 1.1.

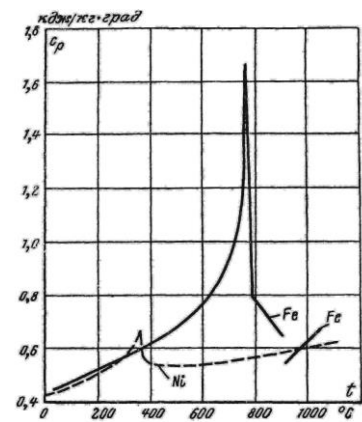


Рисунок 1.4 – Истинная теплоемкость железа и никеля

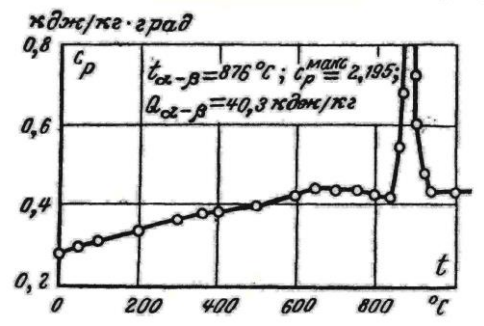


Рисунок 1.6 – Истинная теплоемкость титана

Таблица 1.1 – Химический состав сталей 45 (ГОСТ 1050-88 [7]) и У8 (ГОСТ 1435-99 [8])

Сталь	Химический состав, %								
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As
45	0.42–0.5	0.17–0.37	0.5–0.8	0.25	0.04	0.035	0.25	0.25	0.08
У8	0.76–	0.17–	0.17–	0.25	0.028	0.03	0.2	0.25	

13

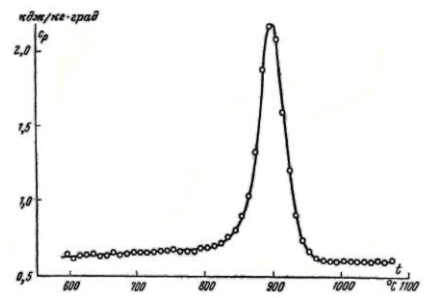


Рисунок 1.5 – Истинная теплоемкость циркония

	0.83	0.33	0.33						
--	------	------	------	--	--	--	--	--	--

12

Для объективной записи кривых термического анализа часто применяют регистрирующий аппарат Н. С. Курнакова. По резкому подъему или снижению кривой находят положение критической точки.

Термическим анализом можно исследовать быстро проходящие процессы, в частности закалку стали. Чтобы успеть зарегистрировать изменения температуры в процессе закалки, длящейся несколько секунд, нужно термодатчику присоединить к прибору, обладающему малой инерцией (осциллограф).

На рис. 1.4 представлены зависимости истинной теплоемкости от температуры никеля и железа; максимум теплоемкости для того и другого металла имеет место в точке Кюри. Максимум же теплоемкости титана и циркония (рис. 1.5, 1.6) соответствует переходу из α - в β -фазу.

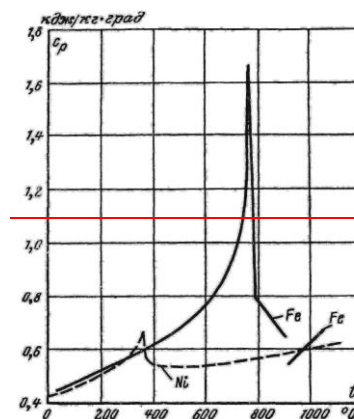


Рисунок 1.4 – Истинная теплоемкость железа и никеля

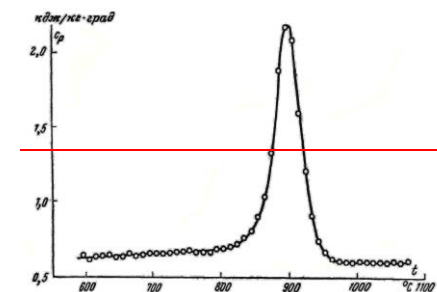


Рисунок 1.5 – Истинная теплоемкость циркония

14

Продолжение таблицы 3.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
45	0.42–0.5	0.17–0.37	0.5–0.8	0.25	0.04	0.035	0.25	0.25	0.08
У8	0.76–	0.17–	0.17–	0.25	0.028	0.03	0.2	0.25	=

	<u>0.83</u>	<u>0.33</u>	<u>0.33</u>						
<u>У12</u>	<u>1.16–</u> <u>1.23</u>	<u>0.17–</u> <u>0.33</u>	<u>0.17–</u> <u>0.33</u>	<u>0.25</u>	<u>0.028</u>	<u>0.03</u>	<u>0.2</u>	<u>0.25</u>	<u>=</u>

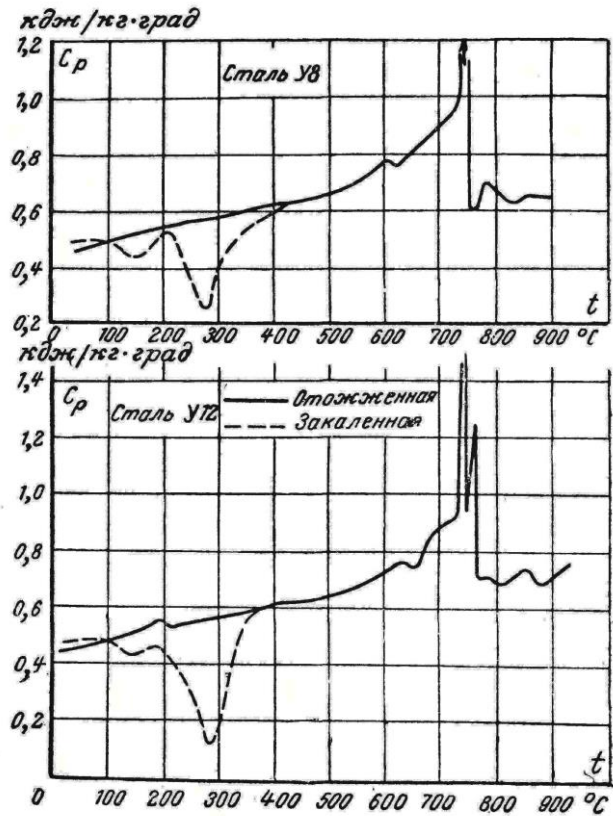


Рисунок 3.8 – Истинная теплоемкость сталей У8 и У12 после отжига и закалики

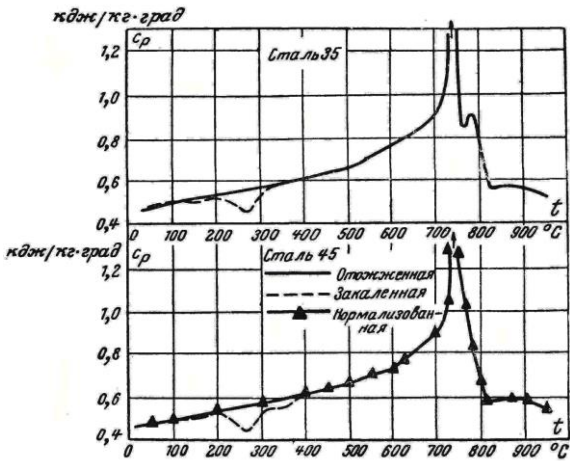


Рисунок 3.7 – Истинная теплоемкость стали 35 и стали 45 после отжига, закалики и нормализации

3.3. Материал исследования

Работа проводится на образцах конструкционных сталей марок 15, 20, 35, 45 и инструментальных У8, У12 после отжига, закалики и нормализации, химический состав и критические точки которых приведены в табл. 3.1 и 3.2.

Таблица 3.1 – Химический состав сталей 15, 20, 35, 45 (ГОСТ 1050-88 [7]), и У8, У12 (ГОСТ 1435-99 [8])

Сталь	Химический состав, %								
	С	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As
	не более								
<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>
<u>15</u>	<u>0.12–</u> <u>0.19</u>	<u>0.17–</u> <u>0.37</u>	<u>0.35–</u> <u>0.65</u>	<u>0.25</u>	<u>0.04</u>	<u>0.035</u>	<u>0.25</u>	<u>0.25</u>	<u>0.08</u>
<u>20</u>	<u>0.17–</u> <u>0.24</u>	<u>0.17–</u> <u>0.37</u>	<u>0.35–</u> <u>0.65</u>	<u>0.25</u>	<u>0.04</u>	<u>0.04</u>	<u>0.25</u>	<u>0.25</u>	<u>0.08</u>
<u>35</u>	<u>0.32–</u> <u>0.4</u>	<u>0.17–</u> <u>0.37</u>	<u>0.5–</u> <u>0.8</u>	<u>0.25</u>	<u>0.04</u>	<u>0.035</u>	<u>0.25</u>	<u>0.25</u>	<u>0.08</u>

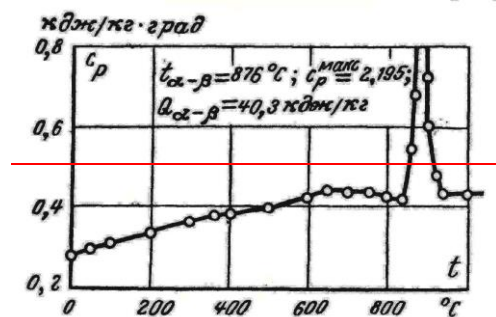


Рисунок 1.6 — Истинная теплоемкость титана

1.3. Материал исследования

Работа проводится на образцах доэвтектоидных сталей марок 45 и У8, химический состав которых приведен в табл. 1.1

Таблица 1.1 — Химический состав сталей 45 (ГОСТ 1050-88 [7]) и У8 (ГОСТ 1435-99 [8])

Сталь	Химический состав, %								
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As
45	0,42–0,5	0,17–0,37	0,5–0,8	0,25	0,04	0,035	0,25	0,25	0,08
У8	0,76–0,83	0,17–0,33	0,17–0,33	0,25	0,028	0,03	0,2	0,25	

1.4. Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с физическими критериями тепловых процессов в материаловедении: энтальпия и теплоемкость.
2. Изучить составляющие удельной теплоемкости и долю их вклада в величину теплоемкости материалов.
3. Изучить основные методы определения теплоемкости металлов и сплавов.
4. Нарисовать графики истинных значений теплоемкости чистых металлов, предложенных преподавателем (рис. 1.4–1.6).

5. Нарисовать графики истинных значений теплоемкости сплавов, предложенных преподавателем (рис. 1.1).

5-6. По полученным данным построить графики изменения истинных c_p и средних \bar{c}_p значений теплоемкости технически чистого железа в интервале температур от 50 до 1000 °C.

6-7. Сделать выводы.

Вопросы для самопроверки

1. Физический смысл энтальпии и теплоемкости. Единицы измерения истинной теплоемкости материалов.
2. Какая доля вклада в значение теплоемкости c_p составляет энергия колебаний решетки c_v ?
3. Какая доля вклада в значение теплоемкости c_p составляет энергия термического возбуждения коллективизированных электронов c_3 ?
4. Какая доля вклада в значение теплоемкости c_p составляет энергия термического расширения δ_c ?
5. Какая доля вклада в значение теплоемкости c_p составляет энергия образования вакансий c_v при высокой температуре и энергия ангармоничности колебаний решетки $c_{анг}$?
6. В чем суть прямого адиабатического метода и обратной калориметрии. Чем они отличаются?
7. С какой целью применяются импульсный и термический методы?
8. Какие достоинства дифференциального метода?

Рекомендуемая литература: [1–6].

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

МЕТОД СМИТА. ПОСТРОЕНИЕ ТЕРМОГРАММЫ НАГРЕВА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ МАТЕРИАЛА

2.1. Цель работы

- 1 Изучить суть метода Смита.
- 2 По термограмме нагрева определить среднюю теплоемкость материала.

2.2. Основные положения

Метод, основанный на использовании постоянства теплового потока через стенку при неизменной разности температур в ней, позволяет определять среднюю в интервале температур теплоемкость сплава и тепловые эффекты превращений. Метод Смита является разновидностью термического анализа.

На рис. 2.1 приведена основная часть установки – стакан из огнеупорного материала с малой теплопроводностью и вставленный в него образец. Стакан закрыт огнеупорной крышкой. Вместе с образцом он ставится на нихромовых подставках в электропечь. В образец вставлена термопара для определения его температуры. Также имеется дифференциальная термопара для определения температурного градиента в стенке стакана.

Сущность метода заключается в том, что в процессе эксперимента тепловой поток $q = const$, т. е. остается неизменным. В этих условиях теплопроводность стакана принимается постоянной, тепловой поток, проходящий через стенку стакана и переносимый на образец, также является величиной постоянной. При данном постоянном тепловом потоке устанавливается некоторое стационарное состояние, при котором вначале пустой керамический стаканчик нагревается на Δt_c в течение $\Delta \tau_c$, а количество теплоты, израсходованное на повышение температуры на Δt_c составляет:

$$q\Delta\tau_c = \Delta t_c c_c m_c \quad (2.1)$$

16

Для исследования скрытой теплоты превращения при отпуске закаленной стали был применен метод обратной калориметрии. Закаленный образец переносился в калориметр, в котором находился жидкий расплав $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$, нагретый до исследуемой температуры отпуска. При внесении холодного закаленного образца нагретая калориметрическая среда

охлаждалась меньше, чем при внесении незакаленного образца. Это объясняется тем, что при внесении закаленного образца охлаждение ванны частично компенсируется выделяющейся при отпуске теплотой (скрытой теплотой превращения). При переходе аустенита в перлит выделяется 76,4 Дж/г, а при переходе аустенита в мартенсит при закалке выделяется только 17,6 Дж/г. Эта разница тепловых эффектов свидетельствует о том, что закалка, задерживая процесс распада аустенита на феррит и цементит, препятствует выделению части энергии, которая сохраняется в закаленной стали. Отсюда следует, что внутренняя энергия у закаленной стали больше, чем у отожженной. Задержанная при закалке стали энергия выделяется в виде скрытой теплоты при отпуске.

На кривых $c_p - t$ углеродистых сталей (рис. 3.6–3.8) наблюдаются наиболее ярко выраженные максимумы в температурном интервале 720–750 °С, которые соответствуют превращению перлита в аустенит. В этой же области температур углеродистые стали, естественно, теряют также и магнитные свойства.

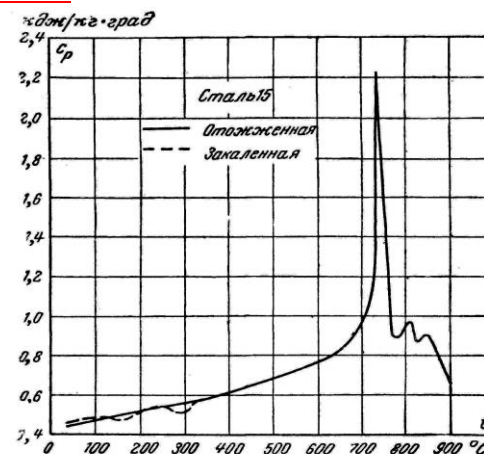


Рисунок 3.6 – Истинная теплоемкость стали 15 после отжига и закалки

25

$c_p \cdot 10^3$, кал/г·°С

Дж/кг · °С

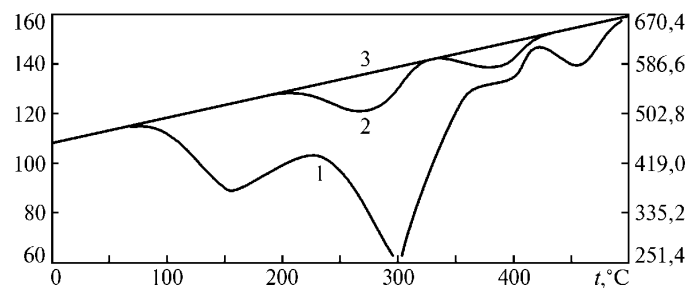


Рисунок 3.4 – Температурная зависимость теплоемкости закаленных сталей, содержащих 1,23 % (1) и 0,22 % (2) углерода; 3 – отожженное состояние

На рис. 3.5, а приведена кривая, полученная при нагреве после предварительного отпуска в течение двух часов при 250 °С. При таком отпуске остаточный аустенит распадается и сталь состоит из мартенсита отпуска и Fe_3C . Эффект А на верхней кривой рис. 3.5 обусловлен дальнейшим распадом мартенсита и переходом его в смесь феррита и Fe_3C . Эффект Б соответствует эффекту III при отпуске закаленного образца.

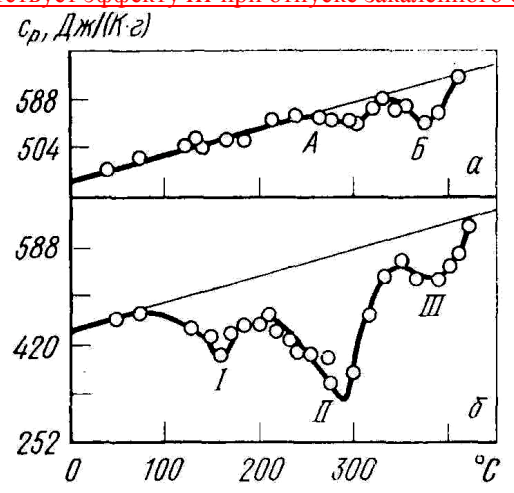


Рисунок 3.5 – Изменение теплоемкости при отпуске стали с содержанием 0,74 % С после закалки (б) и после закалки с отпуском (а)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

МЕТОД СМИТА. ПОСТРОЕНИЕ ТЕРМОГРАММЫ НАГРЕВА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СРЕДНЕЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ МАТЕРИАЛА

2.1. Цель работы

- 1 — Изучить суть метода Смита.
- 2 — По термограмме нагрева определить среднюю теплоемкость материала.

2.2. Основные положения

Метод, основанный на использовании постоянства теплового потока через стенку при неизменной разности температур в ней, позволяет определять среднюю в интервале температур теплоемкость сплава и тепловые эффекты превращений. Метод Смита является разновидностью термического анализа.

На рис. 2.1 приведена основная часть установки — стакан из огнеупорного материала с малой теплопроводностью и вставленный в него образец. Стакан закрыт огнеупорной крышкой. Вместе с образцом он ставится на нихромовых подставках в электропечь. В образец вставлена термометра для определения его температуры. Также имеется дифференциальная термометра для определения температурного градиента в стенке стакана.

где c_c и m_c — теплоемкость и масса стаканчика.

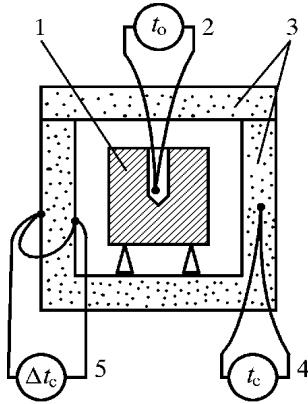


Рисунок 2.1 – Схема установки определения теплоемкости материала по методу Смита:

- 1 – образец; 2 – термопара, измеряющая температуру образца;
3 – керамический стаканчик с крышкой;
4 – термопара, измеряющая среднюю температуру стаканчика;
5 – термопара, измеряющая разность температур
- в стенке стаканчика

Сущность метода заключается в том, что в процессе эксперимента тепловой поток $q = const$, т. е. остается неизменным. В этих условиях теплопроводность стакана принимается постоянной, тепловой поток, проходящий через стенку стакана и переносимый на образец, также является величиной постоянной. При данном постоянном тепловом потоке устанавливается некоторое стационарное состояние, при котором вначале пустой керамический стаканчик нагревается на Δt_o в течение $\Delta \tau_o$, а количество теплоты, израсходованное на повышение температуры на Δt_o составляет:

$$q \Delta \tau_o = \Delta t_o c_o m_o,$$

где c_o и m_o – теплоемкость и масса стаканчика.

Из уравнения (2.1) тепловой поток составляет:

$$q = \frac{\Delta t_c}{\Delta \tau_c} c_c m_c, \quad (2.2)$$

16

где $\frac{\Delta t_c}{\Delta \tau_c}$ – скорость нагрева.

При внесении в стакан образца для поддержания того же значения теплового потока нужно прогревать стаканчик с образцом уже с иной скоростью. Тогда уравнение (2.2) для теплового потока имеет вид:

$$q = \frac{\Delta t_o}{\Delta \tau_o} (c_c m_c + c_o m_o), \quad (2.3)$$

17

где c_o и m_o – теплоемкость и масса образца.

Чтобы учесть экспериментальные погрешности, проводят опыт с эталоном. Для данного случая получим уравнение для теплового потока:

$$q = \frac{\Delta t_o}{\Delta \tau_o} (c_c m_c + c_o m_o), \quad (2.4)$$

где c_o и m_o – теплоемкость и масса эталона.

Из уравнений 2.2 – 2.4 получим уравнение:

$$\frac{c_o m_o}{c_c m_c} = \frac{(\Delta \tau_o / \Delta t_o - \Delta \tau_c / \Delta t_c)}{(\Delta \tau_o / \Delta t_o - \Delta \tau_c / \Delta t_c)}, \quad (2.5)$$

Таким образом, измерив три скорости нагрева: пустого стакана, стакана с образцом и стакана с эталоном, при заданном температурном градиенте на стенке стакана можно, пользуясь формулой (2.5), определить теплоемкость образца, если известна теплоемкость эталона.

2.3. Материал исследования

Работа проводится на образцах доэвтектидных сталей марки 45, химический состав которых приведен в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав стали 45 (ГОСТ 1050-88 [7])

Сталь	Химический состав, %								
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As
45	0,42–0,5	0,17–0,37	0,5–0,8	0,25	0,04	0,035	0,25	0,25	0,08

Теплоемкость эталонного образца из стали 45
 $c_3 = 0,469 \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C}$, массой $m_3 = 0,23 \text{ кг}$.

2.4. Порядок выполнения работы

1. Изучить схему установки и суть метода Смита для определения теплоемкости материала (рис. 2.1).

18

На рис. 3.3 показан ход истинной атомной теплоемкости железа от абсолютного нуля до 2000 К. Теплоемкость α - и γ -железа при низких температурах резко возрастает при нагреве и уже при 300 К ее величина больше $3R$ (число Дюлонга – Пти). Выше 500 К теплоемкость также резко возрастает. Максимальное ее значение в точке A_2 составляет около 84 Дж/(К · г-атом). Дальнейшее резкое падение теплоемкости происходит в области парамагнитного состояния α -железа. В точке A_3 теплоемкость α -железа приблизительно равна теплоемкости δ -железа в точке A_4 .

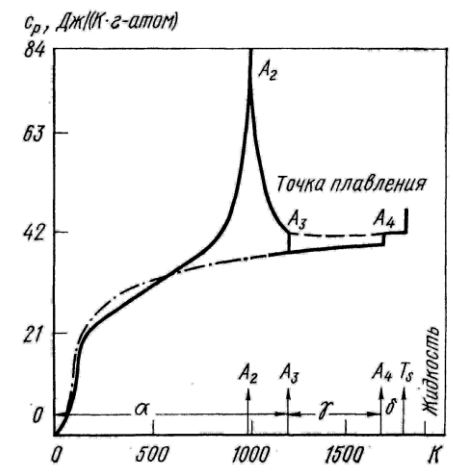


Рисунок 3.3 – Изменение атомной теплоемкости железа при нагреве

Метод Сайкса позволяет надежно определять величину и распределение по температуре небольших тепловых эффектов (рис. 3.4).

На рис. 3.5 показаны результаты определения теплоемкости в стали с содержащим 0,74 % С методом Сайкса. Приведена кривая удельной теплоемкости, полученная при нагреве закаленной стали со скоростью 8–10 °С/мин (рис. 3.5 б); эффект I обусловлен переходом мартенсита заковки в мартенсит отпуска; при этом тетрагональность решетки мартенсита уменьшается и из раствора выделяется карбид Fe_3C . Эффект II обусловлен распадом остаточного аустенита, т. е. его переходом в мартенсит отпуска и выделением Fe_3C . Эффект III объясняется резким уменьшением плотности дислокаций в стали.

23

достаточно измерять мощность, выделяемую внутренним нагревателем, и скорость нагрева образца в моменты равенства температур образца и блока (точки 1, 2 и 3 на рис. 3.2). Точное определение последней затруднено, так как температура образца колеблется вокруг температуры блока. Скорость нагрева блока постоянна и может быть определена с меньшей погрешностью, чем скорость нагрева образца. Моменты времени τ_1 , τ_2 , τ_3 (рис. 3.2), для которых вычисляется теплоемкость, точнее определяются при измерении разности температур между образцом и блоком с помощью дифференциальной термопары и высокочувствительного гальванометра,

чем при измерении температур образца и блока.

Основная погрешность метода обусловлена тем, что адиабатические условия создаются лишь периодически, через определенные промежутки времени (рис. 3.2). Поэтому температура образца в разных его точках не одинакова в момент записи показаний приборов (при $t_0 - t_6 = 0$), что вызвано колебанием $t_0 - t_6$ вокруг нулевого значения.

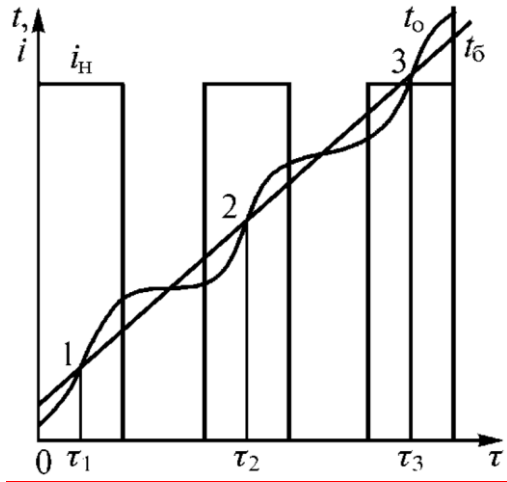


Рисунок 3.2 – Термограммы нагрева блока (t_6) и образца (t_0) при определении теплоемкости методом Сайкса:
 i_H – ток внутреннего нагревателя образца

22

ростью. Тогда уравнение (2.2) для теплового потока имеет вид:

$$q = \frac{\Delta t_o}{\Delta \tau_o} (c_c m_c + c_o m_o), \tag{2.3}$$

Где c_o и m_o – теплоемкость и масса образца.

Чтобы учесть экспериментальные погрешности, проводят опыт с эталоном. Для данного случая получим уравнение для теплового потока:

$$q = \frac{\Delta t_3}{\Delta \tau_3} (c_c m_c + c_3 m_3), \tag{2.4}$$

где c_3 и m_3 – теплоемкость и масса эталона.

Из уравнений 2.2–2.4 получим уравнение:

$$\frac{c_3 m_3}{c_o m_o} = \frac{(\Delta \tau_3 / \Delta t_3 - \Delta \tau_c / \Delta t_c)}{(\Delta \tau_o / \Delta t_o - \Delta \tau_c / \Delta t_c)}, \tag{2.5}$$

Таким образом, измерив три скорости нагрева: пустого стакана, стакана с образцом и стакана с эталоном, при заданном температурном градиенте на стенке стакана можно, пользуясь формулой (2.5), определить теплоемкость образца, если известна теплоемкость эталона.

2.3. Материал исследования

Работа проводится на образцах доэвтектоидных сталей марки 45, химический состав которых приведен в табл. 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав стали 45 (ГОСТ 1050-88 [7])

Сталь	Химический состав, %								
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As
45	0,42–0,5	0,17–0,37	0,5–0,8	0,25	0,04	0,035	0,25	0,25	0,08

17

Теплоемкость эталонного образца из стали 45 $C_3 = 0,469$ кДж/кг·°C, массой $m_3 = 0,23$ кг.

2.4. Порядок выполнения работы

1. Изучить схему установки и суть метода Смита для определения теплоемкости материала (рис. 2.1).
2. Для определения средней теплоемкости провести три опыта:
 - нагреть образец в стаканчике.
 - нагреть пустой стаканчик в течение времени $\Delta \tau_c$.
 - нагреть стаканчик с эталоном.

3. Построить термограмму для определения средней теплоемкости образца в следующей последовательности:

- провести линию нагрева образца в стаканчике ($t_{c.o.}$) за время $\Delta\tau_o$;
- провести линию нагрева пустого стаканчика (t_c) за время $\Delta\tau_c$;
- провести линию нагрева стаканчика с эталоном ($t_{c.э.}$) за время

$\Delta\tau_э$;

– определить по точкам пересечения из построенной термограммы значения температуры нагрева Δt_c , Δt_o , $\Delta t_э$ и время нагрева $\Delta\tau_o$, $\Delta\tau_э$, $\Delta\tau_c$ (рис. 2.2). Измерить длину полученных отрезков на термограмме, которые соответствуют значениям температур и времени нагрева.

4. Вычислить теплоемкость образца c_o по формуле 2.5.

5. Сделать выводы из проделанной работы.

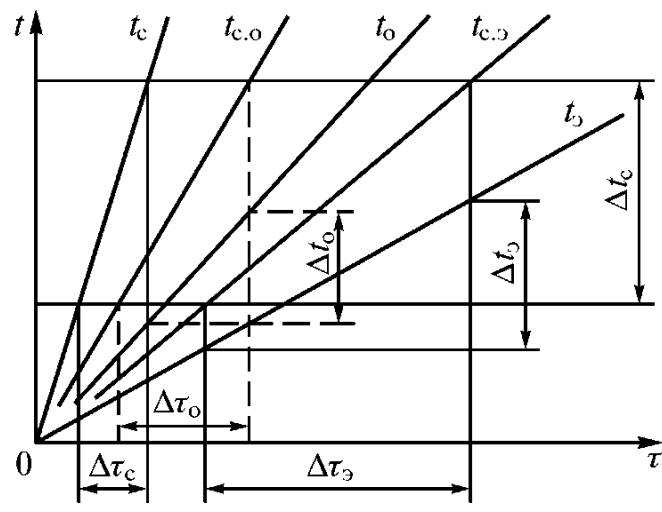


Рисунок 2.2 – Графическое определение значений $\Delta\tau_o$, $\Delta\tau_э$ и $\Delta\tau_c$ по кривым нагрева пустого стаканчика (t_c), образца в стаканчике (t_o) и эталона в стаканчике ($t_{c.э.}$): $t_{c.o.}$ – температура стаканчика с образцом; $t_{c.э.}$ – температура стаканчика с эталоном

19

Вопросы для самопроверки

1. В чем заключается сущность метода Смита?

2. Как работает установка определения теплоемкости материала по методу Смита?

3. Какие опыты проводят для определения средней теплоемкости материала?

4. Как графически определить среднюю теплоемкость?

Рекомендуемая литература: [1–6].

4. — Вычислить теплоемкость образца c_o по формуле 2.5.

5. — Сделать выводы из проделанной работы.

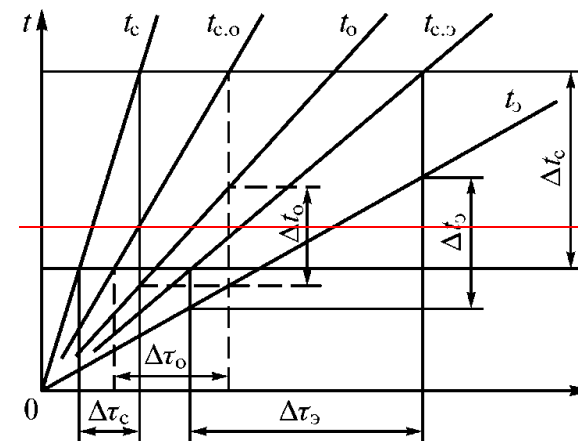


Рисунок 2.2 – Графическое определение значений $\Delta\tau_o$, $\Delta\tau_э$ и $\Delta\tau_c$ по кривым нагрева пустого стаканчика (t_c), образца в стаканчике (t_o) и эталона в стаканчике ($t_{c.э.}$):

$t_{c.o.}$ – температура стаканчика с образцом;

$t_{c.э.}$ – температура стаканчика с эталоном

18

Вопросы для самопроверки

1. — В чем заключается сущность метода Смита?

2. — Как работает установка определения теплоемкости материала по методу Смита?

3. — Какие опыты проводят для определения средней теплоемкости материала?

4. — Как графически определить среднюю теплоемкость?

Рекомендуемая литература: [1–6].

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

МЕТОД САЙКСА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

3.1. Цель работы

1. Ознакомиться с методом Сайкса.
2. Изучить изменения теплоемкости конструкционных и инструментальных углеродистых сталей.

3.2. Основные положения

Метод Сайкса отличается от метода Смита тем, что нагрев образца осуществляется как внешним, так и внутренним источниками теплоты. Это позволяет проводить измерения в условиях, близких к адиабатическим, и, следовательно, свести к минимуму влияние блока, играющего роль калориметрической среды. При отсутствии теплообмена образца с окружающей средой (блоком), вся мощность внутреннего нагревателя расходуется на нагрев образца и его средняя удельная теплоемкость определяется по формуле:

$$c_p = \frac{u i d\tau}{m_o dt_o}, \quad (3.1)$$

где u, i — напряжение на нагревателе и сила тока в нем; τ — время; t_o — температура образца; m_o — масса образца.

19

Пустотелый образец с находящимся в нем электрическим нагревателем размещен в массивном металлическом блоке (рис. 3.1).

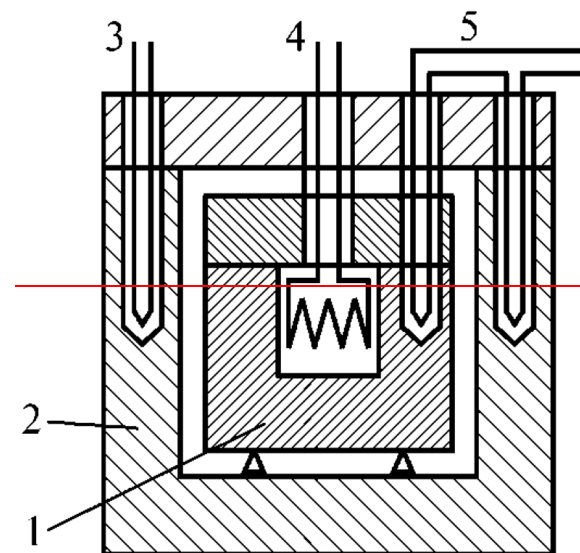


Рисунок 3.1 — Упрощенная схема установки для определения теплоемкости методом Сайкса:

1 — образец; 2 — массивный блок; 3 — термометр блока;

4 — выводы внутреннего нагревателя образца;

5 — дифференциальный термометр для измерения разности температур между образцом и блоком

Блок с образцом установлен в печи и медленно нагревается от нее с постоянной скоростью. Если внутренний нагреватель не включен, то температура образца ниже температуры блока t_b .

Периодически включая и выключая внутренний нагреватель, добиваются колебания температуры образца относительно температуры блока и строят термограммы нагрева (рис. 3.2).

В моменты времени τ_1, τ_2, τ_3 при включенном внутреннем нагревателе $t_o = t_b$, следовательно, теплообмен между образцом и блоком не происходит и вся теплота, выделяемая внутренним нагревателем, затрачивается на повышение температуры образца. В эти моменты времени справедливо уравнение 3.1. Следовательно, для определения теплоемкости достаточно измерять мощность, выделяемую внутренним нагревателем, и скорость нагрева образца в моменты равенства температур образца и блока (точки

1, 2 и 3 на рис. 3.2). Точное определение последней затруднено, так как температура образца колеблется вокруг температуры блока. Скорость нагрева блока постоянна и может быть определена

на ее меньшей погрешностью, чем скорость нагрева образца. Моменты времени τ_1, τ_2, τ_3 (рис. 3.2), для которых вычисляется теплоемкость, точнее определяются при измерении разности температур между образцом и блоком с помощью дифференциальной термонары и высокочувствительного гальванометра, чем при измерении температур образца и блока.

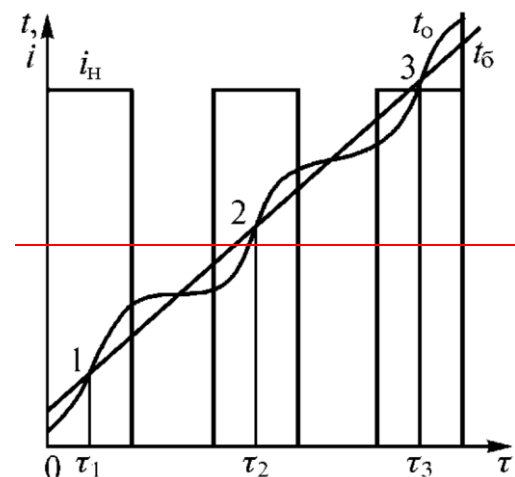


Рисунок 3.2 — Термограммы нагрева блока (t_b) и образца (t_o) при определении теплоемкости методом Сайкса: i_H — ток внутреннего нагревателя образца

Основная погрешность метода обусловлена тем, что адиабатические условия создаются лишь периодически, через определенные промежутки времени (рис. 3.2). Поэтому температура образца в разных его точках не одинакова в момент записи показаний приборов (при $t_o - t_b = 0$), что вызвано колебанием $t_o - t_b$ вокруг нулевого значения.

На рис. 3.3 показан ход истинной атомной теплоемкости железа от абсолютного нуля до 2000 °K. Теплоемкость α и γ железа при низких температурах резко возрастает при нагреве и уже при 300 °K ее величина больше $3R$ (число Дюлонга Нти). Выше 500 °K теплоемкость также резко возрастает. Максимальное ее значение в точке A_2 составляет около 84 Дж/(K — г атом). Дальнейшее резкое падение

теплоемкости происходит в области парамагнитного состояния α железа. В точке A_2 теплоемкость α железа приблизительно равна теплоемкости δ железа в точке A_4 .

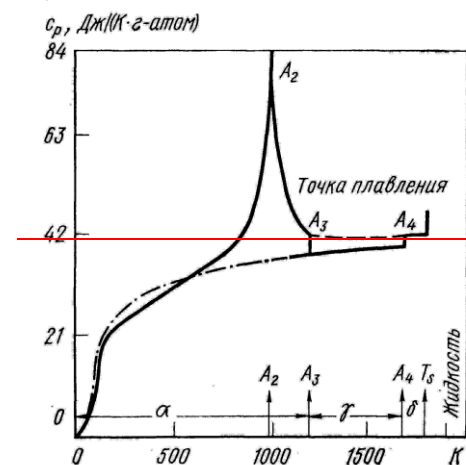


Рисунок 3.3 — Изменение атомной теплоемкости железа при нагреве

Метод Сайкса позволяет надежно определять величину и распределение по температуре небольших тепловых эффектов (рис. 3.4).

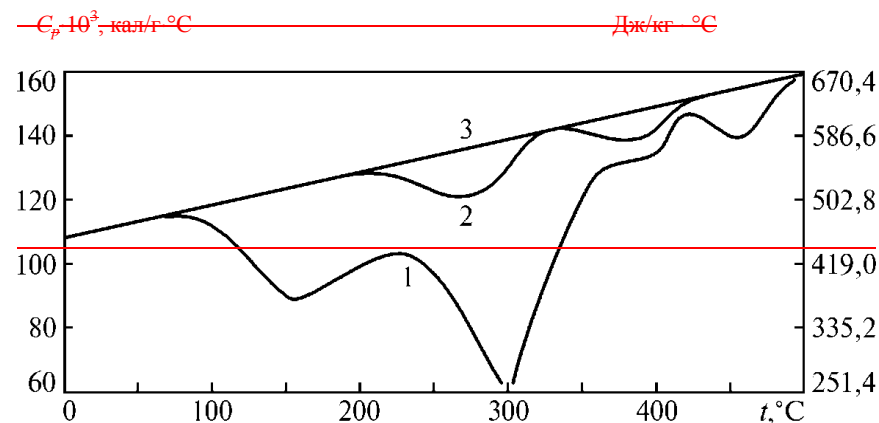


Рисунок 3.4 — Температурная зависимость теплоемкости закаленных сталей, со-

держащих 1,23 % (1) и 0,22 % (2) углерода; 3 — отожженное состояние

На рис. 3.5 показаны результаты определения теплоемкости в стали с содержанием 0,74 % С методом Сайкса. Приведена кривая удельной теплоемкости, полученная при нагреве закаленной стали со скоростью 8–10 °С/мин (рис. 3.5 б); эффект I обусловлен переходом мартенсита закалки в мартенсит отпуска; при этом тетрагональность решетки мартенсита уменьшается и из раствора выделяется карбид Fe_3C . Эффект II обусловлен распадом остаточного аустенита,

22

т. е. его переходом в мартенсит отпуска и выделением Fe_3C . Эффект III объясняется резким уменьшением плотности дислокаций в стали.

На рис. 3.5, а приведена кривая, полученная при нагреве после предварительного отпуска в течение двух часов при 250 °С. При таком отпуске остаточный аустенит распадается и сталь состоит из мартенсита отпуска и Fe_3C . Эффект А на верхней кривой рис. 3.5 обусловлен дальнейшим распадом мартенсита и переходом его в смесь феррита и Fe_3C . Эффект Б соответствует эффекту III при отпуске закаленного образца.

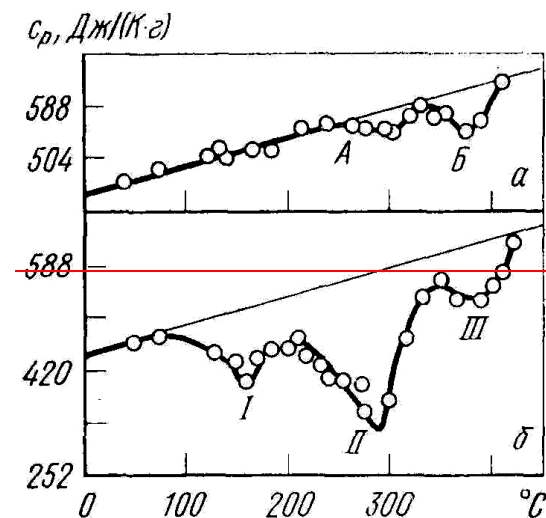


Рисунок 3.5 — Изменение теплоемкости при отпуске стали с содержанием 0,74 % С после закалки (б) и после закалки с отпуском (а)

Для исследования скрытой теплоты превращения при отпуске закаленной стали был применен метод обратной калориметрии. Закаленный образец переносился в калориметр, в котором находился жидкий расплав $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$, нагретый до исследуемой температуры отпуска. При внесении холодного закаленного образца нагретая калориметрическая среда охлаждалась меньше, чем при внесении незакаленного образца. Это объясняется тем, что при внесении закаленного образца охлаждение ванны частично компенсируется выделяющейся при отпуске теплотой (скрытой теплотой превращения). При переходе аустенита в перлит выделяется 76,4 Дж/г, а при переходе аустенита в мартенсит при закалке выделяется только 17,6 Дж/г. Эта разница тепловых эффектов свидетельствует о том, что закалка, задерживая процесс распада аустенита на феррит и цементит, препятствует выделению части энергии, которая сохраняется в закаленной стали. Отсюда следует, что внутренняя энергия у закаленной стали

23

больше, чем у отожженной. Задержанная при закалке стали энергия выделяется в виде скрытой теплоты при отпуске.

На кривых $c_p - t$ углеродистых сталей (рис. 3.6–3.8) наблюдаются наиболее ярко выраженные максимумы в температурном интервале 720–750 °С, которые соответствуют превращению перлита в аустенит. В этой же области температур углеродистые стали, естественно, теряют также и магнитные свойства.

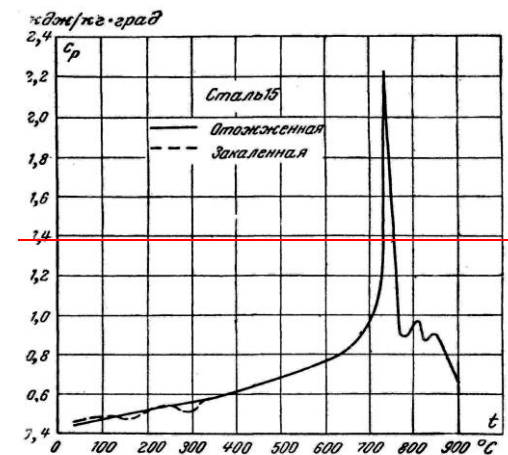


Рисунок 3.6 — Истинная теплоемкость стали 15 после отжига и закалки

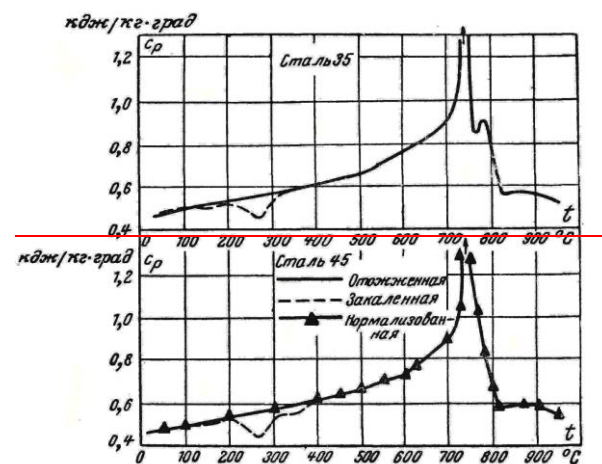


Рисунок 3.7 — Истинная теплоемкость стали 35 и стали 45 после отжига, закалики и нормализации

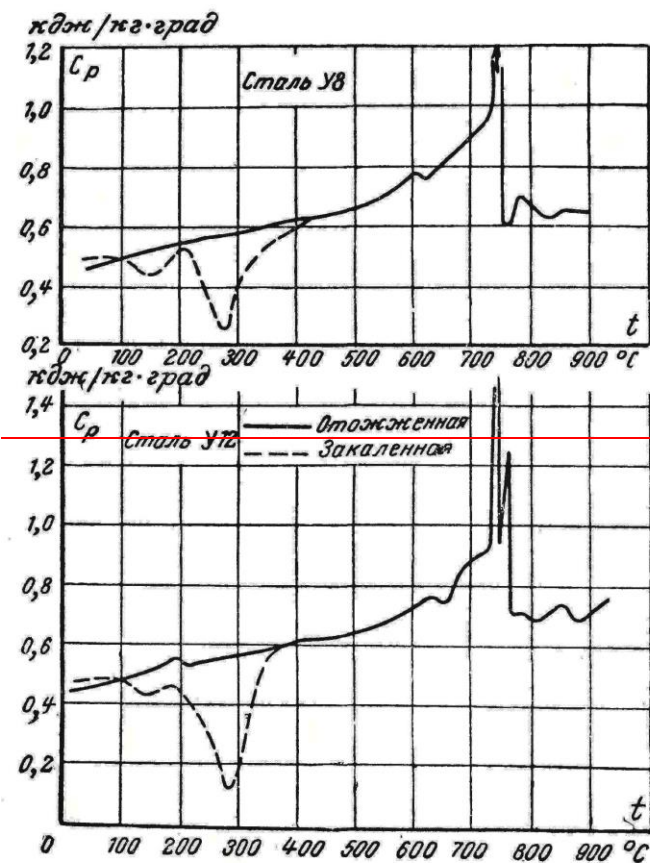


Рисунок 3.8 — Истинная теплоемкость сталей У8 и У12 после отжига и закалики

3.3. Материал исследования

Работа проводится на образцах конструкционных сталей марок 15, 20, 35, 45 и инструментальных У8, У12 после отжига, закалики и нормализации; химический состав и критические точки которых приведены в табл. 3.1 и 3.2.

Таблица 3.1— Химический состав сталей 15, 20, 35, 45 (ГОСТ 1050-88 [7]), и У8, У12 (ГОСТ 1435-99 [8])

Сталь	Химический состав, %								
	С	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As
				не более					
15	0,12–0,19	0,17–0,37	0,35–0,65	0,25	0,04	0,035	0,25	0,25	0,08
20	0,17–0,24	0,17–0,37	0,35–0,65	0,25	0,04	0,04	0,25	0,25	0,08
35	0,32–0,4	0,17–0,37	0,5–0,8	0,25	0,04	0,035	0,25	0,25	0,08
45	0,42–0,5	0,17–0,37	0,5–0,8	0,25	0,04	0,035	0,25	0,25	0,08
У8	0,76–0,83	0,17–0,33	0,17–0,33	0,25	0,028	0,03	0,2	0,25	–
У12	1,16–1,23	0,17–0,33	0,17–0,33	0,25	0,028	0,03	0,2	0,25	–

25

Таблица 3.2— Критические точки сталей 15, 20, 35, 45 (ГОСТ 1050-88 [1]), и У12, У8 (ГОСТ 1435-99 [2])

Сталь	Критические точки, °С				
	A_{c1}	A_{c3}	A_{r3}	A_{r1}	M_n
15	735	860	840	685	–
20	724	845	815	682	–
35	730	810	796	680	360
45	730	755	690	780	350
У8	720	–	–	700	245
У12	730	820	–	700	200

3.4. Порядок выполнения работы

Изучить схему установки и суть метода Сайкса для определения теплоемкости материала (рис. 3.1).

Нарисовать графики истинных значений теплоемкости углеродистых сталей после различных видов термической обработки, предложенных преподавателем (рис. 3.6–3.8).

Отметить на графиках все имеющиеся эффекты изменения теплоемкости (при фазовых и структурных превращениях) и объяснить, чем они обусловлены.

Занести в таблицу 3.3 результаты измерения.

Таблица 3.3— Результаты измерения истинной теплоемкости

Мар-ка стали	Вид термообработки	Значения истинной теплоемкости	Температура—эффекта	Фазовые и структурные—превращения

Нарисовать схемы структур (рис. 3.9) конструкционных и инструментальных углеродистых сталей после различных видов термической обработки (после отжига, закалки, нормализации).

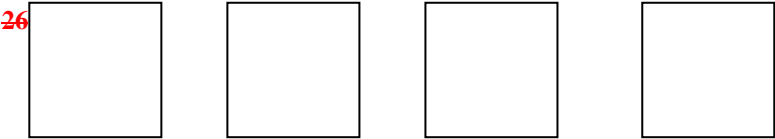


Рисунок 3.9— Схемы структур углеродистых сталей

Сравнить результаты изменения теплоемкости конструкционных и инструментальных углеродистых сталей.
Сделать выводы.

Вопросы для самопроверки

~~В чем заключается сущность метода Сайкса?~~

~~Чем обусловлена основная погрешность метода Сайкса?~~

~~Как работает установка определения теплоемкости материала по методу Сайкса?~~

~~Как изменяется атомная теплоемкость железа при нагреве?~~

~~Чем объясняются эффекты резкого изменения теплоемкости конструкционных углеродистых сталей?~~

~~Чем объясняются эффекты резкого изменения теплоемкости инструментальных углеродистых сталей?~~

~~Какие фазовые и структурные превращения приводят к эффектам изменения теплоемкости?~~

Рекомендуемая литература: [1–6].

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

~~ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ~~

4.1. Цель работы

~~Изучить изменения теплоемкости легированных сталей при фазовых и структурных превращениях после разных видов термической обработки.~~

~~Определить теплоемкости легированных сталей.~~

27

4.2. Основные положения

~~В отсутствие структурных превращений теплоемкость металлов и сплавов с повышением температуры монотонно возрастает, как, например, c_p вольфрама, тантала, молибдена, аустенитных сталей и многих других металлов и сплавов.~~

~~При возникновении же в процессе нагрева металла аллотропических превращений, изменения магнитных свойств, структурных превращений в~~

~~процессе отпуски и других структурных преобразований монотонное возрастание теплоемкости нарушается, что используется в термическом анализе для выявления структурных преобразований металла при его нагреве. Истинная теплоемкость всех магнитных сталей (углеродистых, низко- и среднелегированных и хромистых нержавеющей) проходит через максимумы (рис. 4.1, 4.2). Если температура фазового перехода стали выше точки Кюри, на кривых c_p — t имеют место два хорошо выраженных максимума. Первый максимум в этом случае соответствует потере магнитных свойств, а последующие — фазовым превращениям (рис. 4.3, 4.4).~~

~~С повышением содержания хрома и кремния в стали точка Кюри ее снижается. Если точка Кюри железа равна 768 °С, то точка Кюри стали, содержащей 44 % Cr, значительно ниже и она равна примерно 570 °С (рис. 4.6).~~

~~На рис. 4.7 представлена кривая c_p — t высокоуглеродистой низколегированной стали в температурном интервале 600–1400 °С. Вторым максимумом на этой кривой соответствует плавлению стали.~~

~~Теплота структурных превращений в большой степени зависит от состава сплава. Вследствие этого изменение истинной и средней теплоемкостей в зависимости от термической обработки также зависит от химического состава стали (рис. 4.1–4.5).~~

~~Из приведенных данных видно, что теплоемкость зависит от состава сплава и термической обработки.~~

~~Однако для определенного класса сплавов зависимость c_p от состава мала. Так, например, для подсчета теплоемкости углеродистых, низколегированных и хромистых нержавеющей сталей типа X13 в отожженном состоянии или после высокого отпуска можно пользоваться формулой 4.1~~

$$c_p = 0,41 + 36,85 \cdot 10^{-5} t + \frac{24,2}{800 - t}, \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{С} \quad (4.1)$$

28

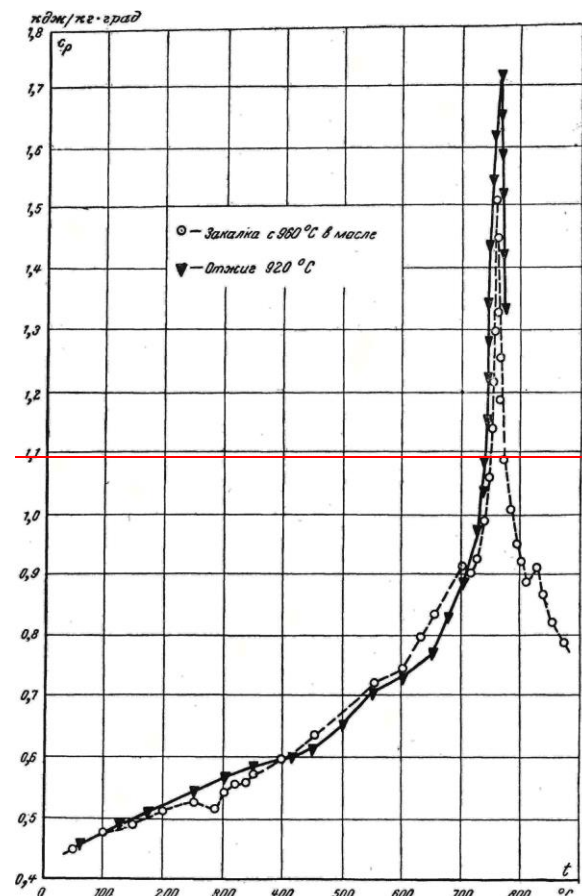


Рисунок 4.1 — Истинная теплоемкость стали 12MX

29

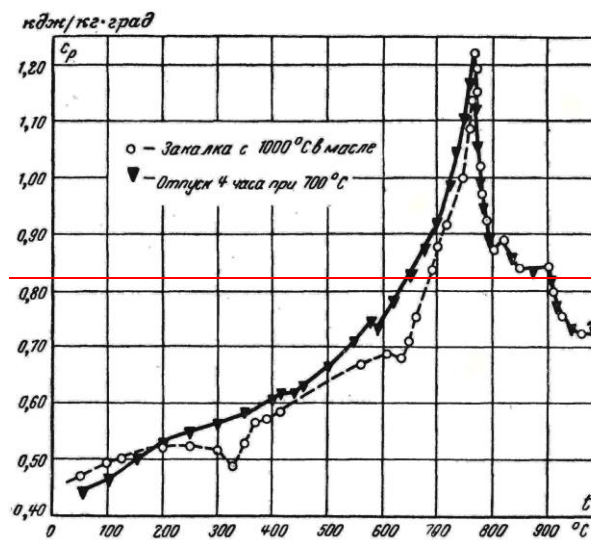


Рисунок 4.2 — Истинная теплоемкость стали 20X1M1Ф1

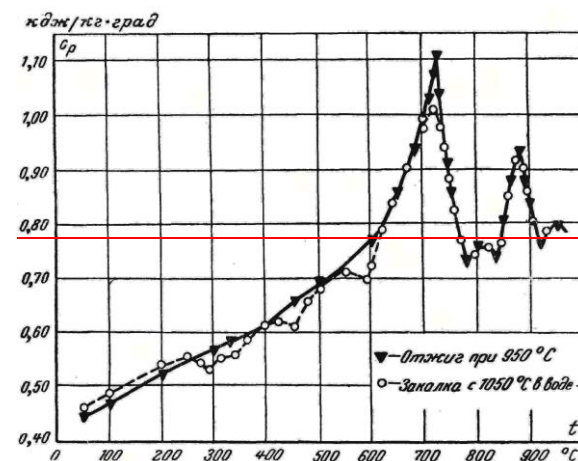


Рисунок 4.3 — Истинная теплоемкость стали 20X13

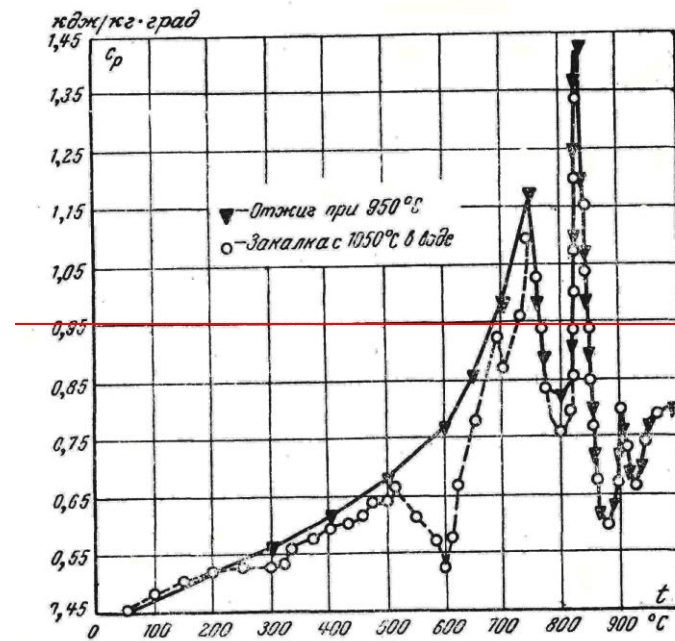


Рисунок 4.4— Истинная теплоемкость стали 40X13

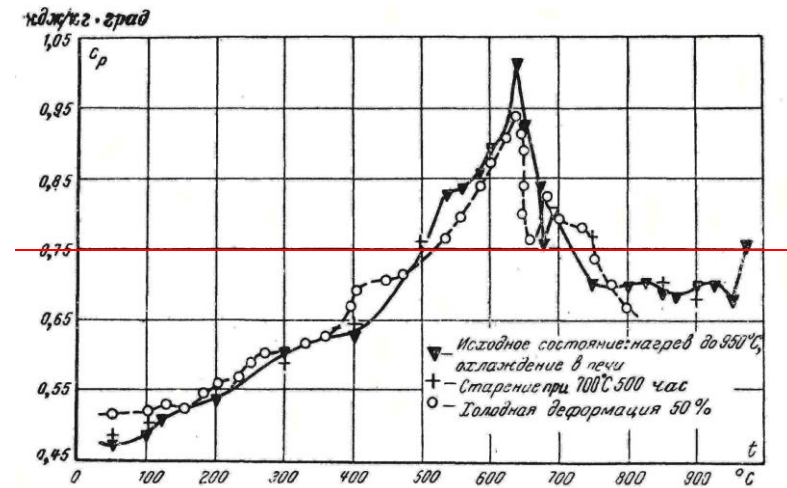


Рисунок 4.5— Истинная теплоемкость стали 20X16NMБ2C2

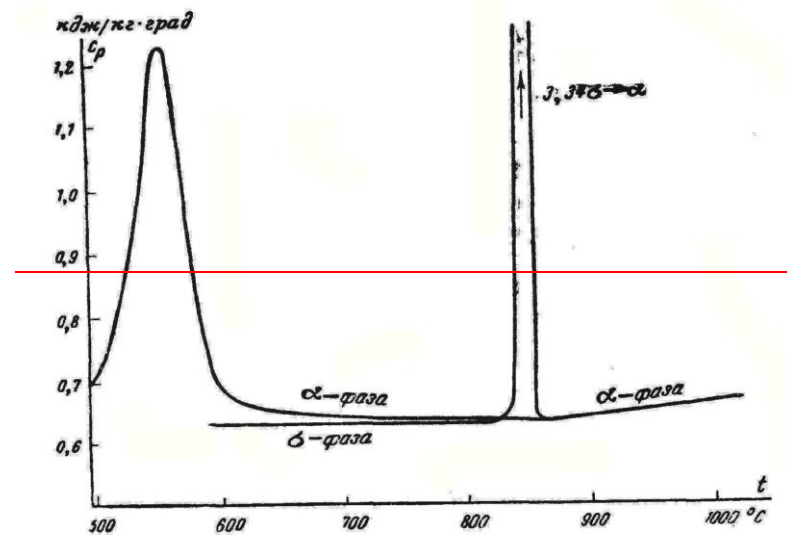


Рисунок 4.6 — Истинная теплоемкость хромистой нержавеющей стали с 44 % Cr

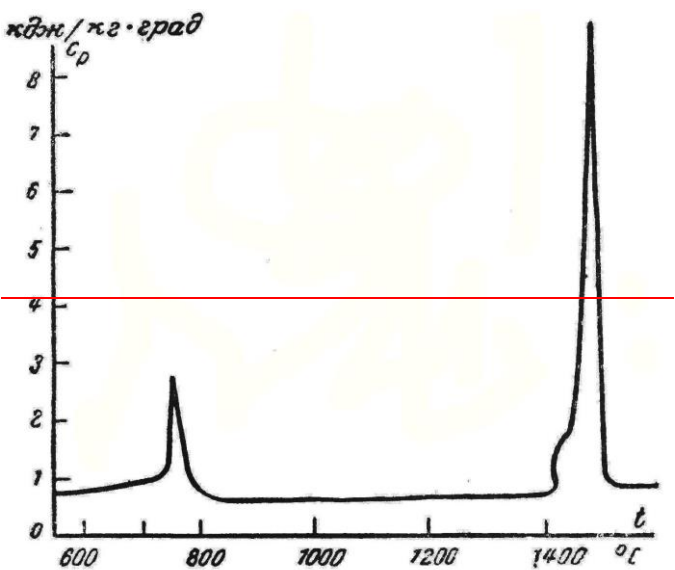


Рисунок 4.7 — Истинная теплоемкость высокоуглеродистой стали 40ХНМ до жидкой фазы

32

В температурном интервале 20–600 °С отклонения экспериментальных значений c_p , подсчитанных по этой формуле, равны $\pm 3\%$.

При температурах выше A_3 , т. е. после завершения перехода перлитных и мартенситных сталей в аустенитное состояние, теплоемкость всех типов стали колеблется в узких пределах, например, при 1000 °С величина c_p железа и различных классов стали равна 0,6–0,7 кДж/кг·°С.

Средняя теплоемкость аустенитных закаленных и подвергнутых старению хромоникелевых сталей с точностью $\pm 3\%$ удовлетворяет формуле 4.2

$$c_p = 0,454 + 1,57 \cdot 10^{-4} t - 0,473 \cdot 10^{-5} t^2, \text{ кДж/кг} \cdot ^\circ\text{C}$$

4.3. Материал исследования

Работа проводится на образцах легированных сталей марок 12МХ, 25Х1М1Ф, 20Х13, 40Х13 после отжига, закалки и отпуску старения,

химический состав и критические точки которых приведены в табл. 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1 — Химический состав сталей 12МХ (ГОСТ 20072-74 [9]), 25Х1М1Ф (ГОСТ 4543-71 [10]) и 20Х13, 40Х13 ГОСТ 5632-72 [11]

Сталь	Химический состав, %										
	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Mo	W	V	Ti
12МХ	0,09–0,16	0,17– – 0,37	0,4–0,7	до 0,3	до 0,025	до 0,03	0,4–0,7	0,4–0,6	до 0,2	до 0,05	до 0
25Х1М1Ф	0,17–0,24	0,17– – 0,37	0,4–0,7	до 0,26	до 0,025	до 0,03	1,5–1,8	0,25– – 0,35	–	0,15– 0,3	–
20Х13	0,16–0,25	до 0,6	до 0,6	до 0,6	до 0,025	до 0,03	12–14	–	–	–	–
40Х13	0,35–0,44	до 0,6	до 0,6	до 0,6	до 0,025	до 0,03	12–14	–	–	–	–

Таблица 4.2 — Критические точки сталей 12МХ (ГОСТ 20072-74 [9]), 25Х1М1Ф (ГОСТ 4543-71 [10]) и 20Х13, 40Х13 ГОСТ 5632-72 [11]

Сталь	Критические точки, °С				
	A_{c1}	A_{c3}	A_{r3}	A_{r1}	M_n
12МХ	723	885	803	715	
25Х1М1Ф	770–805	840–880	660	710	345
20Х13	820	950	660	780	320
40Х13	800	870	–	780	–

33

4.3. Порядок выполнения работы

Нарисовать графики истинных значений теплоемкости легированных сталей после различных видов термической обработки, предложенных преподавателем (рис. 4.1–4.7).

Отметить на графиках все имеющиеся эффекты изменения теплоемкости (при фазовых и структурных превращениях) и объяснить, чем они обусловлены.

Занести в таблицу 4.1 результаты измерения.

Таблица 4.1—Результаты измерения истинной теплоемкости

Мар- ка стали	Вид термооб- работки	Значения истинной теплоем- кости	Темпера- тура—эф- фекта	Фазовые и структур- ные превраще- ния

окружающей средой (блоком), вся мощность внутреннего нагревателя расходуется на нагрев образца и его средняя удельная теплоемкость определяется по формуле:

$$c_p = \frac{u i d \tau}{m_o d t_o} \quad (3.1)$$

20

где u, i — напряжение на нагревателе и сила тока в нем; τ — время; t_o — температура образца; m_o — масса образца.

Пустотелый образец с находящимся в нем электрическим нагревателем размещен в массивном металлическом блоке (рис. 3.1).

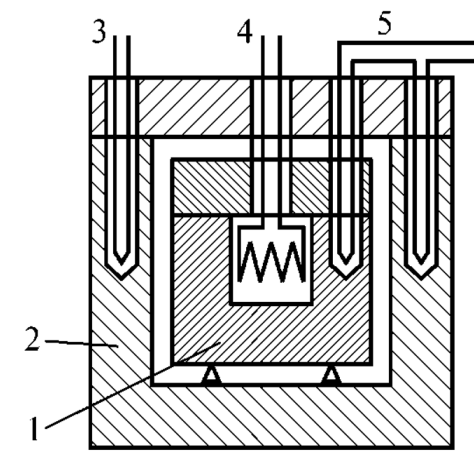


Рисунок 3.1 – Упрощенная схема установки для определения теплоемкости методом Сайкса:

1 – образец; 2 – массивный блок; 3 – термопара блока;

4 – выводы внутреннего нагревателя образца;

5 – дифференциальная термопара для измерения разности температур между образцом и блоком

Блок с образцом установлен в печи и медленно нагревается от нее с постоянной скоростью. Если внутренний нагреватель не включен, то температура образца ниже температуры блока t_b .

Периодически включая и выключая внутренний нагреватель, добиваются колебания температуры образца относительно температуры блока и строят термограммы нагрева (рис. 3.2).

В моменты времени τ_1, τ_2, τ_3 при включенном внутреннем нагревателе $t_o = t_b$, следовательно, теплообмен между образцом и блоком не происходит и вся теплота, выделяемая внутренним нагревателем, затрачивается на повышение температуры образца. В эти моменты времени справедливо уравнение 3.1. Следовательно, для определения теплоемкости

21

Изготовить микрошлифы исследуемых образцов сталей.

Изучить микроструктуры легированных сталей и зарисовать их схемы (рис. 4.8) после различных видов термической обработки (после отжига, закалки, отпуска, старения):



Рисунок 4.8—Схемы структур легированных сталей

Определить теплоемкость легированных сталей по формулам 4.1 и 4.2.
Построить графики изменения средних значений теплоемкости C_p легированных сталей в интервале температур от 50 до 900 °С.
Сделать выводы.

34

Вопросы для самопроверки

Чем объясняются эффекты резкого изменения теплоемкости легированных сталей?

Чем объясняются эффекты резкого изменения теплоемкости низколегированных, хромистых нержавеющей сталей типа Х13 и аустенитных хромоникелевых сталей?

Какие фазовые и структурные превращения приводят к эффектам изменения теплоемкости?

Чему соответствуют первый и второй максимумы значений истинной теплоемкости хромистой нержавеющей стали и высокоуглеродистой стали 40ХНМ (рис. 4.6, 4.7)?

Рекомендуемая литература: [1–6].

35

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Лившиц Б.Г. Физические свойства металлов и сплавов: Учебник для металлург. спец. вузов. / Б. Г. Лившиц, В. С. Крапошин, Я. Л. Линецкий / Под ред. Б. Г. Лившица. — М. : Металлургия, 1980. — 320 с.

Физические методы контроля качества материалов : Учеб. пособие / А. А. Батаев, В. А. Батаев, Л. И. Тушинский, С. А. Которов, Д. Е. Буторин, Д. А. Суханов, З. Б. Батаева, А. И. Смирнов, А. В. Плохов / Под. ред. А. А. Батаева. — Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2000. — 103 с.

Геллер Ю. А. Материаловедение. Методы анализа, лабораторные работы и задачи / Ю. А. Геллер, А. Г. Рахштадт. — М. : Металлургия, 1983. — 384 с.

Костин П. Н. Физико-механические испытания металлов, сплавов и неметаллических материалов / П. Н. Костин. — М. : Машиностроение, 1990. — 256 с.

Журавлёв Л.Г. Физические методы исследования металлов и сплавов: Учебное пособие для студентов металлургических специальностей / Л. Г. Журавлёв, В. И. Филатов. — Челябинск : Изд-во ЮУрГУ, 2004. — 157 с.

Физические свойства сталей и сплавов, применяемых в энергетике : Справочник / Под ред. Б. Е. Неймарка. — М.—Л. : Энергия, 1967. — 240 с.

ГОСТ 1050-88. Прокат сортовой, калиброванный, со специальной отделкой поверхности из углеродистой качественной конструкционной стали. Общие технические условия. — Введ. 01.01.91.

ГОСТ 1435-99. Прутки, полосы и мотки из инструментальной нелегированной стали. Общие технические условия. — Введ. 01.09.01.

ГОСТ 20072-74. Сталь теплоустойчивая. Технические условия. — Введ.

01.01.1976.

ГОСТ 4543-71. Прокат из легированной конструкционной стали. Технические условия. Введ. 01.01.1973.

ГОСТ 5632-72. Стали высоколегированные и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. Введ. 01.01.1975.

36

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Требования к выполнению лабораторных работ	3
1. Основные методы определения теплоемкости металлов и сплавов	5
1.1. Цель работы	5
1.2. Основные положения	5
1.2.1. Основные методы определения теплоемкости металлов и сплавов	8
1.3. Материал исследования	14
1.4. Порядок выполнения работы	14
2. Метод Смита. Построение термограммы нагрева для определения средней теплоемкости материала	15
2.1. Цель работы	15
2.2. Основные положения	15

2.3. Материал исследования	17
2.4. Порядок выполнения работы	18
3. Метод Сайкса для определения теплоемкости углеродистых сталей	19
3.1. Цель работы	19
3.2. Основные положения	19
3.3. Материал исследования	25
3.4. Порядок выполнения работы	26
4. Определение теплоемкости легированных сталей при фазовых и структурных превращениях	27
4.1. Цель работы	27
4.2. Основные положения	28
4.3. Материал исследования	33
4.4. Порядок выполнения работы	34
Список литературы	36

37

Для заметок

МЕТОДИ КАЛОРИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ МАТЕРІАЛІВ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторних робіт з дисципліни

“Фізичні властивості та методи дослідження матеріалів”

(Розділ 2 “Застосування аналізу фізичних властивостей матеріалів
в матеріалознавстві”)

для студентів спеціальності 8.05040301

“Прикладне матеріалознавство”

рівня бакалавра

Російською мовою

Укладачі : —КОСТИК Вікторія Олегівна

ЛІТУС Катерина Олександрівна

Відповідальний за випуск проф. О. В. Соболев

Роботу до видання рекомендував проф. М. А. Погрібний

В авторській редакції

—————Комп’ютерна веретка ———К. О. Літуче

В. О. Костик

Г. А. Федоренко

План 2011 р., поз. 136

Підп. до друку — .11. Формат 60х84 1/16. Папір офсетний

Друк — ризографія. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. —

Облік. вид. арк. 1,8. Наклад 50 прим. Зам. № — . Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ «ХП».

Свідцтво про державну реєстрацію ДК № 3657 від 24.12.2009 р.

61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Друкарня НТУ «ХП», 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Навчальне видання

**МЕТОДИ КАЛОРИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ МАТЕРІАЛІВ
МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до виконання лабораторних робіт з дисципліни
“Фізичні властивості та методи дослідження матеріалів”
(Розділ 2 “Застосування аналізу фізичних властивостей матеріалів
в матеріалознавстві”)**

для студентів спеціальності 8.05040301

“Прикладне матеріалознавство”

рівня бакалавра

Російською мовою

Укладачі : КОСТИК Вікторія Олегівна
ЛІТУС Катерина Олександрівна

Відповідальний за випуск проф. О. В. Соболев

Роботу до видання рекомендував проф. М. А. Погрібний

В авторській редакції

Комп’ютерна верстка Г. А. Федоренко

План 2011 р., поз. 136.

Підп. до друку 01.10.12. Формат 60х84 1/16. Папір офсетний

Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк. .

Облік.-вид. арк. 1,8. Наклад 50 прим. Зам. № . Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ “ХП”.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3657 від 24.12.2009 р.

61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Друкарня НТУ “ХП”, 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21